

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE



MÉMOIRE DE MAGISTER
SPÉCIALITÉ GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

**RECYCLAGE ET REVALORISATION DES
ÉLASTOMÈRES USAGÉS**

PRÉSENTÉ PAR
AOUDIA KARIMA

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. ABERKANE Meziane	Professeur	UMMTO	Président
Mr. AZEM Said	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. HALEM Nacer	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr. OULD OUALI Mohand	MC A	UMMTO	Examineur

Année 2013-2014

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur Monsieur AZEM. Said, professeur à l'UMMTO pour son appui constant au long de cette étude, pour ses conseils et pour l'encouragement qu'il m'a donné.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur AIT HOCINE Nouredine, SEGHAR Said qui ont assuré le suivi de ce mémoire

Je remercie le Professeur ABERKANE Meziane qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de mémoire ainsi Messieurs HALEM Nacer, OULD OUALI Mouhand qui ont accepté d'être examinateurs de ce mémoire

Je remercie vivement mes parents, mon mari ainsi que toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu le long de mes études

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide et leur soutien.

Liste des figures

Partie I : Synthèse bibliographique

Figure I. 1 : Formule générale du polyisoprène.....	04
Figure I. 2 : Récolte du latex.....	05
Figure I. 3 : Composition d'un mélange de caoutchouc.....	07
Figure I.4 : Schéma de la vulcanisation au soufre du caoutchouc.....	08
Figure I.5 : Influence des propriétés des caoutchoucs en fonction de la densité de réticulation.	09
Figure I.6 : Coupe de pneumatique.....	13
Figure I.7 : Différents demi-produits issus des pneus usagés.....	15
Figure I.8 : Particule de poudrette granulée (GTR) à basse température (Cryogénie) observée au microscope électronique.....	16

Partie II : Expérimentation

Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales

Figure II.1: Forme géométrique du moule utilisé	26
Figure II.2 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température.....	28
Figure II.3 : Schématisation de la pénétration du solvant dans un polymère.....	30
Figure II.4 : Schéma de gonflement d'un polymère réticulé.....	30
Figure II.5: Schéma de gonflement d'un polymère dévulcanisé.....	30

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Distribution granulométrique obtenue par tamisage des poudrettes.....	33
Figure III.2 : Micrographie de la poudrette.....	34
Figure III.3 : Analyse globale de la poudrette.....	35
Figure III.4 : Spectre infrarouge réalisé sur la poudrette initiale.....	36
Figure III.5 : Thermogramme DSC de la poudrette non traitée.....	37
Figure III.6 : Thermogramme de la poudrette non traitée.....	38
Figure III.7 : Superposition des spectres IR de la poudrette non traitée et celles traitées à différentes puissances pendant 60 secondes.....	39
Figure III.8 : Evolution des bandes IRTF des fonctions hydroxyles des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 60 secondes.....	39
Figure III.9 : Evolution des bandes IRTF de la fonction C-H des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 60 secondes.....	40

Liste des figures

Figure III.10 : Evolution des bondes IRTF de la région des carbonyles (C=O et C=C) des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 60 secondes.....	40
Figure III.11 : Evolution des bondes IRTF des fonctions C-O, S-O-C, C-C et S=O des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 60 secondes.....	41
Figure III.12 : Evolution des bondes IRTF des fonctions C-S et S-S des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 60 secondes.....	41
Figure III.13 : Superposition des spectres IR de la poudrette non traitée et celles traitées à différentes puissances pendant 15 secondes.....	42
Figure III.14 : Evolution des bondes IRTF des fonctions hydroxyles des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 15 secondes.....	43
Figure III.15 : Evolution des bondes IRTF de la fonction C-H des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 15 secondes.....	43
Figure III.16 : Evolution des bondes IRTF de la région des carbonyles (C=O et C=C) des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 15 secondes.....	44
Figure III.17 : Evolution des bondes IRTF des fonctions C-O, S-O-C, C-C et S=O des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 15 secondes.....	44
Figure III.18 : Evolution des bondes IRTF des fonctions C-S et S-S des poudrettes traitées à différentes puissances pendant 15 secondes.....	45
Figure III.19 : Micrographies la poudrette non traitée et celles traitées à de différentes puissances pendant 60secondes.....	48
Figure III.20 : Micrographies la poudrette non traitée et celles traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes.....	49
Figure III.21 : Courbes contrainte- déformation en traction des composites sans poudrettes, avec 2, 5 et 10% de poudrettes nom traitées.....	51
Figure III.22 : Variation de la résistance à la rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	51
Figure III.23 : Variation de la déformation a rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	52
Figure III.24 : Variation du module de Young en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	52
Figure III.25 : Courbes contrainte- déformation en traction des composites, avec 10% de poudrettes nom traitées et traitées a différentes puissances pendant 15secondes.....	54
Figure III.26 : Variation de la contrainte a rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance du micro-onde.....	54
Figure III.27 : Variation de la déformation a rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.....	55

Liste des figures

Figure III.28 : Variation du module de Young en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.....	55
Figure III.29 : Courbes contrainte- déformation en flexion 3 point des composites sans poudrettes, avec 2, 5 et 10% de poudrettes non traitées.....	57
Figure III.30 : Variation de la résistance à la rupture flexion en du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	57
Figure III.31 : Variation de la déformation à la rupture en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	58
Figure III.32 : Variation de module de Young en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	58
Figure III.33 : Courbes contrainte- déformation en flexion des composites, avec 10% de poudrettes non traitées et traitées a différentes puissances pendant 15secondes.....	60
Figure III.34 : Variation de la contrainte a rupture en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.....	60
Figure III.35 : Variation de la déformation a rupture en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.....	61
Figure III.36 : Variation du module de Young en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.....	61
Figure III.37 : Variation de la résistance à l'impact du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.....	63
Figure III.38 : Photos MEB du faciès de rupture des composites à base d'époxyde et de 0%,2% ,5% et 10% en poids de poudrettes non traitées lors d'un essai de flexion trois points (grossissement 100X)	65
Figure III.39 : Photos MEB du faciès de rupture des composites à base d'époxy et de 10% en poids de poudrettes non traitées et celles traitées par micro-ondes a différentes puissances lors d'un essai de flexion trois points à un grossissement 250X.....	66
Figure III.40 : Photos MEB du faciès de rupture des composites à base d'époxy et de 10% en poids de poudrettes non traitées et celles traitées par micro-ondes a différentes puissances lors d'un essai de flexion trois points à un grossissement 500X.....	67

Liste des tableaux

Partie I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Températures de transition vitreuse pour plusieurs élastomères classiques.....	10
Tableau I.2 : Constitution moyenne en masse des pneus.....	12
Tableau I.3 : Énergies de liaison.....	18

Partie II : Expérimentation

Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales

Tableau II.1 : paramètres de dévulcanisation.....	25
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : composition chimique de la poudre.....	35
Tableau III.2 : Principales bandes caractéristiques de la poudre.....	36
Tableau III.3 . Taux de gonflement pour les échantillons traités à différentes puissances pendant 15 secondes.....	46
Tableau III.4 . Taux de gonflement pour les échantillons traités à différentes puissances pendant 60 secondes.....	47
Tableau III.5 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à différents taux de poudrettes non traitées par le test de traction.....	50
Tableau III.6 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à 10% de poudrettes traitées par micro onde à différentes puissances par le test de traction.....	53
Tableau III.7 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à différents taux de poudrettes non traitées par le test de flexion 3 points.....	56
Tableau III.8 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à 10% de poudrettes traitées par micro onde à différentes puissances par le test de flexion 3 points.....	59
Tableau III.9 : Résultats des tests choc Charpy.....	63

Sommaire

Introduction.....	01
-------------------	----

Partie I : Synthèse bibliographique

Introduction.....	03
I.1 Généralités sur le caoutchouc.....	03
I.1.1 Rappel historique sur les caoutchoucs.....	03
I.1.2 Le caoutchouc.....	05
I.1.3 Mise en œuvre des élastomères.....	05
I.1.3.1 Formulation et mélangeage.....	05
I.1.3.2 Mise en forme.....	07
I.1.3.3 La vulcanisation.....	08
I.1.4 Température de transition vitreuse.....	09
I.1.5 Catégorie d'élastomères.....	10
I.1.5.1 Les caoutchoucs à usages généraux.....	10
I.1.5.2 Les caoutchoucs à usages spéciaux.....	10
I.1.5.3 Les caoutchoucs à usages très spéciaux.....	11
I.2 Les pneumatiques et leurs déchets.....	11
I.2.1 Composition des pneumatiques.....	11
I.2.2 Possibilités de valorisation.....	13
I.2.2.1 La valorisation énergétique : l'incinération.....	13
I.2.2.2 La valorisation mécanique.....	14
I.2.2.3 La valorisation chimique.....	17
I.2.3 Utilisation de la poudrette.....	20
Conclusion.....	22

Partie II : Expérimentation

Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales

II.1. Matériaux.....	24
III.1.1. Poudrettes de pneus recyclées.....	24
II.1.2. Résine époxy et durcisseur.....	24

Sommaire

II. 2. Elaboration du matériau	24
II.2.1. Dévulcanisation de la poudrette	24
II.2.2. Elaboration d'un composite Epoxy /poudrettes en SBR	25
II.2.2.1. Préparation des plaques composites.....	25
II.3. Techniques de caractérisation.....	26
II.3.1. Tamisage	26
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	27
II.3.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	27
II.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	29
II.3.6. Test de gonflement dans le solvant	29
II.3.7. Caractérisation mécaniques	31
II.3.7.1. Essai de traction	31
II.3.7.2. Essai de flexion trois points	31
II.3.7.3 Essai de choc Charpy	32
Chapitre III : Résultats et discussions	33
III.1. Caractérisation des matières premières.....	33
III.1.1. Répartition granulométrique des poudrettes.....	33
III.1.2. Analyse au microscope électronique à balayage.....	33
III.1.3. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	35
III.1.4. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC).....	37
III.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	37
III.2. Dévulcanisation de la poudrette.....	38
III.2.1. Analyse par IRTF.....	38
III.2.1.1.Echantillon traité pendant 60 secondes.....	38
III.2.1.2. Echantillon traité pendant 15 secondes.....	42
III.2.2. Test de gonflement dans le toluène.....	46
III.2.2.1 Echantillon traité pendant 60 secondes.....	46
III.2.2. 2 Echantillons traité pendant 15secondes.....	47
III. 2. 3. Morphologie des poudrettes.....	47

Sommaire

III.2.3.1. Echantillons traités pendant 60 secondes.....	47
III.2.3.2. Echantillons traités pendant 15 secondes.....	49
III.4.1 Analyse morphologique des faciès de rupture.....	50
III.5. Caractérisation mécanique des composites Epoxy/poudrettes de pneu recyclé.....	50
III.5.1. Caractérisation par traction.....	50
III.5.2. Test de flexion trois points.....	56
III.5.3. Etude de la résilience au choc Charpy.....	63
III.2.4. Caractérisation morphologique et mécanique.....	65
Conclusion générale.....	67
Recherche bibliographique.....	
Annexe.....	

Résumé — Cette étude porte sur la dévulcanisation de poudrettes de pneumatiques recyclés et la possibilité d'utiliser cette poudrette pour la production d'un composite est présentée en utilisant l'époxy comme matrice.

La dévulcanisation de poudrettes a été effectuée par micro-ondes. L'influence des paramètres comme la puissance (350W; 500W; 650W; 750W et 900W) et le temps du traitement (60 et 15secondes) sur le degré de dévulcanisation de la poudrette de Styène-Butadiène-Ruber (SBR) a été étudiée.

Les résultats de l'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont montré clairement le phénomène de rupture des liaisons C-S et S-S. L'étude du taux de variation de masse (gonflement dans le solvant) a montré que les traitements peuvent conduire à un degré de dévulcanisation très significatif (allant jusqu'à 85%). Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont révélé la modification de la surface des poudrettes après traitement.

Plusieurs mélanges de poudrette avec l'époxy ont été développés. L'influence des paramètres du procédé (proportion de la poudrette, traitement de la poudrette) a été étudiée. Des essais de traction, flexion et choc ont été réalisés sur les différentes éprouvettes élaborées. L'analyse des faciès de rupture après le test de flexion 3 points permettent d'estimer la qualité de l'interface Epoxy /poudrettes.

Introduction

Le stockage et l'élimination des pneumatiques usagés sont devenus des préoccupations graves pour l'environnement à travers le monde. Chaque année, des centaines de millions de pneus hors d'usage sont générés et cumulés dans de nombreux pays du monde.

Parmi les domaines de valorisation des pneus usagés, le broyage représente la voie la plus prometteuse permettant de les réduire en copeaux en vue de l'obtention de poudrettes ou de granulés. Comme telle, les poudrettes ou les granulés obtenus pourraient être utilisés comme ajouts dans les asphaltes [KOC12], les surfaces des pistes athlétiques ou de jeu, ou en combinaison avec d'autres matériaux comme les bétons [MEZ], les mortiers et les enrobés.

Certains auteurs visent à incorporer ces poudrettes dans de nouvelles formulations de caoutchouc ou dans une matrice thermoplastique [RAD02] [MAT01] [OLH11] [SUN06]. Le principal obstacle est le fait que les produits en caoutchouc aient subi l'opération de vulcanisation. Donc, les chaînes de polymères qu'ils contiennent sont réticulées ce qui limite les forces d'interaction entre la poudrette et la matrice polymère utilisée diminuant ainsi les propriétés du mélange obtenu. Il est donc souvent nécessaire de briser les ponts de réticulation qui se sont formés durant la vulcanisation, ce processus étant nommé dévulcanisation.

La dévulcanisation consiste en la rupture des liaisons C-S et S-S tout en gardant le squelette hydrocarboné du polymère intact ce qui est facilité par le fait que les énergies des liaisons C-S et S-S sont plus faibles que celles de la liaison C-C. La rupture des liaisons est produite quand l'énergie appliquée est supérieure à l'énergie des liaisons.

Dans la littérature, plusieurs procédés de dévulcanisation sont présentés. Parmi les méthodes les plus utilisées, on retrouve la dévulcanisation thermo-mécanique [RAD02] [TAO13] et ses dérivés. La régénération thermo-mécanique consiste en un traitement mécanique du caoutchouc en présence de la chaleur. Le plus souvent, des extrudeuses sont utilisées pour l'appliquer [SUT06] [TAO13]. L'utilisation d'un composant chimique définit un procédé mécano-chimique [TAO13] [SUT06]. Actuellement, il existe une large gamme de composants qui peuvent servir comme agents de régénération, chacun agissant par un mécanisme distinct. Le principal inconvénient de ces composés réside dans leur toxicité qui pose des problèmes pour l'environnement.

Les ultrasons peuvent être utilisés comme aidants de régénération, définissant un autre procédé de dévulcanisation [LI04]. Les procédés modernes combinent l'action des ultrasons à

l'action des forces mécaniques et de la température, en utilisant un générateur d'ultrasons dans la filière d'une extrudeuse.

Même si les caoutchoucs sont réputés non-biodégradables, certains microorganismes sont toutefois capables d'extraire le soufre des produits vulcanisés et l'oxyder en sulfates [LI11] [BRE02]. Les produits obtenus ont pu être incorporés dans de nouvelles formulations de caoutchoucs, sans perte notable des propriétés. Toutefois, la longue durée du processus (des dizaines à une centaine de jours), la nécessité de traiter le caoutchouc afin d'éliminer les composants pouvant tuer les bactéries et la difficulté de contrôler la culture bactérienne sont des facteurs qui découragent l'utilisation de ces méthodes.

Dans notre travail, nous allons nous intéresser à la valorisation d'un pneumatique hors d'usage en utilisant comme matière première la poudrette de pneumatique recyclée (GTR : Ground Tire Rubber). Avant d'être utilisées, ces poudrettes sont soumises à un processus de dévulcanisation en utilisant l'énergie des micro-ondes. Le but est d'incorporer ces poudrettes dans une matrice époxy afin de renforcer les propriétés mécaniques de ce polymère.

La partie bibliographique de ce manuscrit donne dans un premier lieu un bref historique puis quelques généralités sur les élastomères. La seconde partie décrit d'abord les pneumatiques, leur composition et leurs déchets. Ensuite les principales méthodes qui permettent de valoriser ces déchets seront cités. En dernier, nous établissons une synthèse de quelques travaux sur les méthodes de dévulcanisation des poudrettes de pneu recyclé ainsi les propriétés des différents matériaux élaborés à partir des mélanges GTR/ matrice polymère.

Le chapitre II portera sur la présentation des matériaux et produits utilisés dans l'étude ainsi qu'aux techniques de caractérisation à différentes échelles : structurale, micro structurale et macromoléculaire. Les résultats de la caractérisation des matières premières sont donnés dans le même chapitre.

Quant au chapitre III, il est consacré aux résultats et à leur interprétation.

Partie I :

Synthèse bibliographique

Introduction

Les élastomères font partie de la famille des polymères et désignent aujourd'hui, d'une façon générale, tous les caoutchoucs, naturels ou synthétiques, possédant l'élasticité caoutchoutique. Les élastomères sont les seuls matériaux industriels qui retournent pratiquement à leurs dimensions initiales après avoir subi des déformations importantes. À l'état brut, n'importe quel caoutchouc présente des propriétés mécaniques faibles. Pour être utilisés, les caoutchoucs sont soumis aux processus de formulation et de vulcanisation

Dans ce chapitre nous traiterons d'abord l'historique et quelques généralités sur les élastomères ainsi que les pneumatiques, leurs compositions et leurs déchets. Ensuite de principales méthodes permettant de valoriser ces déchets seront citées. En dernier, nous établirons une synthèse de quelques travaux sur les méthodes de dévulcanisation des poudrettes de pneus recyclés ainsi que les propriétés des différents matériaux élaborés à partir des mélanges GTR/ matrice polymère.

I.1 Généralités sur le caoutchouc

I.1.1 Rappel historique sur les caoutchoucs [TRA07], [MAR04], [BOU07], [MER11], [MAR05]

La première découverte du caoutchouc naturel a eu lieu au 16^{ème} siècle. Le mot caoutchouc est né de l'union de deux mots indiens : "cao" et "tchu", qui ensemble signifient "bois qui pleure" car le caoutchouc est un produit naturel qui se présente sous la forme d'un liquide d'apparence laiteuse, appelé latex. Le latex naturel est obtenu en incisant l'écorce d'un arbre appelé Hévéas *Brasilinsis* arbre originaire du Brésil.

C'est en 1736 que les deux français, Charles Marie La Condamine d'abord, François Fresneau ensuite, réalisent les premières études scientifiques sur cette substance.

En 1768 la découverte de la solubilisation du caoutchouc par l'éther lui confère un nouvel essor. En 1791 fut déposé le premier brevet relatif au caoutchouc, décrivant la méthode à employer pour rendre imperméable les vêtements en cuir, en coton ou en laine. Cependant, l'utilisation du caoutchouc restera limitée en raison de sa sensibilité au froid (il fige) et à la chaleur (il devient visqueux). En 1839, l'américain Charles Goodyear permet de montrer

qu'une cuisson du caoutchouc en présence du soufre supprimait les propriétés indésirables de la gomme. Le caoutchouc devient alors moins plastique mais plus élastique avec une plus grande résistance au changement de température. En 1845, Robert William Thomson invente une première roue pneumatique, qui tombe rapidement dans l'oubli. En 1853, l'américain Hiram Hutchinson adapte le caoutchouc aux bottes et ouvre la première usine utilisant cette matière première en France en 1854. Une autre découverte importante est celle faite en 1860 par un chimiste britannique Charles Hanson Williams qui démontra que le caoutchouc naturel est un polymère : le cis-polyisoprène (**figure I.1**).

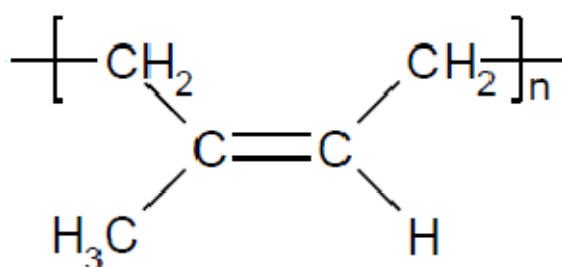


Figure I. 1 : Formule générale du polyisoprène [MER11]

En 1891, Edouard Michelin dépose un brevet décrivant le principe d'un pneu démontable, qui marque le début de l'ère industrielle du pneumatique. En 1895 Michelin adapte son pneu démontable à l'automobile. En 1909, le chimiste allemand F. Hofmann a réalisé la synthèse du polyisoprène sur une échelle quasi industrielle et a déposé le premier brevet décrivant l'accès à un véritable caoutchouc synthétique. Durant les guerres, un effort considérable sur l'utilisation du caoutchouc dans l'armement a lieu. Cependant, suite à de nombreux blocus maritime, il devient de plus en plus difficile de s'en procurer : la voie du caoutchouc de synthèse est ouverte. Les allemands découvrent la polymérisation et mettent au point le polybutadiène, puis les américains, pendant la seconde guerre mondiale, développèrent la fabrication de caoutchouc dérivant du butadiène, appelés GRS (Gouvernement Rubber Styrene), connu, de nos jours, sous le nom de SBR (Styrene Butadiene Rubber), caoutchouc de synthèse largement utilisé dans l'industrie du pneumatique. En 1955, lors de la découverte des catalyseurs par Ziegler et Natta commence la véritable ère industrielle des élastomères de synthèse. En 1980, le caoutchouc synthétique, essentiellement le « SBR » redevient le premier caoutchouc consommé dans le monde.

I.1.2 Le caoutchouc

Le caoutchouc est un produit naturel, qui est obtenu à partir du latex, extrait d'un arbre appelé Hévéa [TRA07]. Il se présente sous la forme d'un liquide d'apparence laiteuse [BOU07]. Il s'agit en fait d'une émulsion de particules de caoutchouc dans un sérum aqueux qui contient diverses substances minérales et organiques [PIR11].

L'extraction du caoutchouc du latex se fait par un traitement à l'acide qui permet la coagulation des particules de caoutchouc. On obtient une masse spongieuse qui est alors laminée, lavée et séchée en plaques [BEN06] [BOU07].



Figure I. 2 : Récolte du latex [PIR11]

La principale caractéristique des caoutchoucs est la grande longueur des chaînes moléculaires qui les constituent. De ce fait, il possède une bonne élasticité dans une large gamme de température (de -50 à 150 °C environ) [Kos03], c'est pourquoi on le désigne assez souvent par le terme d'élastomère.

Les caoutchoucs et élastomères sont les seuls matériaux industriels qui retournent pratiquement à leurs dimensions initiales après avoir subi des déformations importantes. À l'état brut, n'importe quel caoutchouc présente des propriétés mécaniques faibles. Pour être utilisés, les caoutchoucs sont soumis aux processus de formulation et de vulcanisation

I.1.3 Mise en œuvre des élastomères

I.1.3.1 Formulation et mélangeage

Le caoutchouc doit être traité et formulé avant d'être transformé en produit fini. Il existe une grande variété d'élastomères de base, produits à partir du caoutchouc naturel, seul ou en mélange, et du caoutchouc synthétique : EPM et EPDM (copolymères et ter polymères d'éthylène et de propylène), copolymères butadiène styrène (SBR pour styrène butadiène rubber), polybutadiène, nitrile acrylique (polybutadiène, polystyrène / butadiène (NBR), polychloroprène). Plusieurs aditifs sont ajoutés à ces gommages, ils sont déterminés en fonction de l'application du futur du matériau. [BOU06], [KOS03] et [CHE08]

- des plastifiants qui facilitent l'introduction des autres ingrédients ainsi que les opérations de mise en œuvre ultérieures (calandrage, extrusion, moulage). Les huiles minérales ou synthétiques diminuent la viscosité des mélanges non vulcanisés.
- des charges sont utilisées pour renforcer ou améliorer les propriétés mécaniques et physiques, ou encore pour diminuer le prix de revient. Les plus courantes sont le noir de carbone et la silice
- des pigments ou des colorants (oxydes et sels métalliques ou organiques)
- des stabilisants et antioxydants (amines aromatiques ou sels métalliques d'acides gras comme le stéarate de plomb) qui préviennent ou retardent la photo décomposition à l'air ou la dégradation thermique ;
- des ignifugeants (sels d'antimoine, paraffines chlorées, phosphates) qui améliorent le comportement au feu ;
- des lubrifiants (stéarates, cires) ;
- des fongicides (thiocarbamates, organomercuriels) qui empêchent la biodégradation de surface par des micro-organismes ;
- Les agents de vulcanisation sont des ingrédients essentiels qui sous l'action de la chaleur, ils provoquent des réactions de pontage entre les chaînes d'élastomère, formant ainsi des réseaux tridimensionnels qui permettent au matériau d'acquies les caractéristiques de l'état élastique. Les systèmes de vulcanisation utilisés dans la plupart des cas sont à base de soufre ou de peroxyde organique.



Figure I. 3 : Composition d'un mélange de caoutchouc. [KOS03]

I.1.3.2 Mise en forme

Une fois le mélange obtenu, il est mis en forme avant l'opération de cuisson (vulcanisation). Les procédés de mise en forme souvent utilisés sont :

- **le moulage** : Le moulage est la technique la plus utilisée puisqu'elle assure presque simultanément la mise en forme et la vulcanisation. Cette technique permet d'obtenir, à l'aide d'une presse et d'un moule, la forme souhaitée (pièce de taille raisonnable). Elle permet également l'insertion dans le caoutchouc de supports ou renforts métalliques ou textiles. De différents modes de moulage existent (compression, transfert et injection)
- **l'extrusion** : L'extrusion est la technique de fabrication de semi-produits la plus employée. Elle permet d'obtenir des profilés (tuyaux, joints d'étanchéité, câbles...) qui seront ensuite vulcanisés. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section. L'extrudeuse se compose d'un corps cylindrique dans lequel tourne une vis sans fin. Au bout de l'extrudeuse se situe la filière, pièce métallique qui va déterminer la géométrie du profilé.
- **Le calandrage** : ressemble au laminage des métallurgistes. Il permet d'obtenir des plaques minces d'une épaisseur de l'ordre de quelques millimètres. Cette technique

permet d'enduire de caoutchouc les textiles et nappes métalliques, qui seront utilisés par exemple dans les pneumatiques.

I.1.3.3 La vulcanisation

La principale étape dans la mise en œuvre des caoutchoucs consiste à effectuer des pontages entre les macromolécules afin de former un réseau tridimensionnel stable, nécessaire pour limiter le fluage et obtenir des propriétés physiques intéressantes [SAD10]. Cette étape, appelée vulcanisation ou réticulation, est une réaction chimique irréversible qui rend complexe le recyclage des caoutchoucs

La vulcanisation est un procédé qui a été découvert par Goodyear en 1839 et breveté par Hancock en 1844. Il consiste à chauffer à des températures élevées ($\sim 170^{\circ}\text{C}$) [Rao05] le mélange de caoutchouc en présence d'un agent de vulcanisation durant sa mise en forme. L'agent de vulcanisation le plus utilisé est le soufre sous forme de soufre moléculaire S_8 ou de donneurs de soufre.

Cependant, la réticulation par apport de soufre seul est très lente et son rendement est faible [MER11] [PIR11]. Afin d'accélérer la vitesse de vulcanisation, on y ajoute des activateurs et des accélérateurs. L'oxyde de zinc est l'activateur le plus couramment employé [BEN06]. Il permet de renforcer l'effet du soufre et de réduire les temps de vulcanisation ainsi que la longueur des ponts soufrés reliant les chaînes macromoléculaires.

L'objectif principal de la vulcanisation est la création de liaisons chimiques établissant des « ponts » entre les chaînes macromoléculaires, constituant ainsi un réseau tridimensionnel qui limite le glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres et assure la permanence des caractéristiques d'élasticité et de stabilité de forme. Une représentation du processus chimique, est présentée sur la figure I.4.

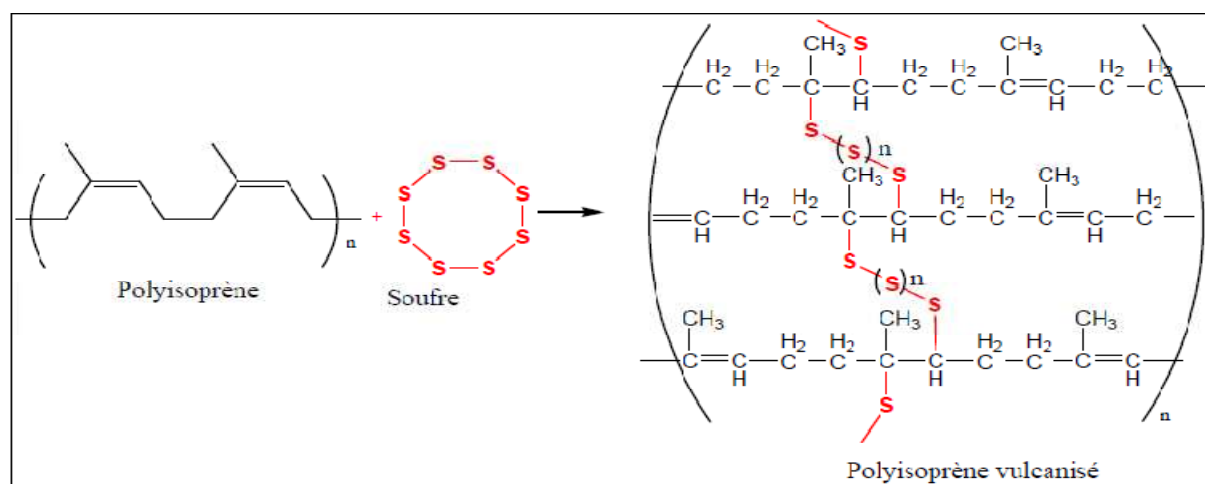


Figure I.4 : Schéma de la vulcanisation au soufre du caoutchouc [SAD10]

➤ Influence du nombre de ponts

Les agents de vulcanisation conditionnent directement les propriétés mécaniques du matériau en influant sur la densité de ponts de réticulation comme le montre la figure I.5. Certaines des propriétés mécaniques, sont considérablement améliorées lorsque le degré de réticulation augmente (nombre de ponts), tandis que d'autres se dégradent. On peut retenir que d'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter l'élasticité, mais réduit leurs propriétés à la rupture au-delà d'un seuil.

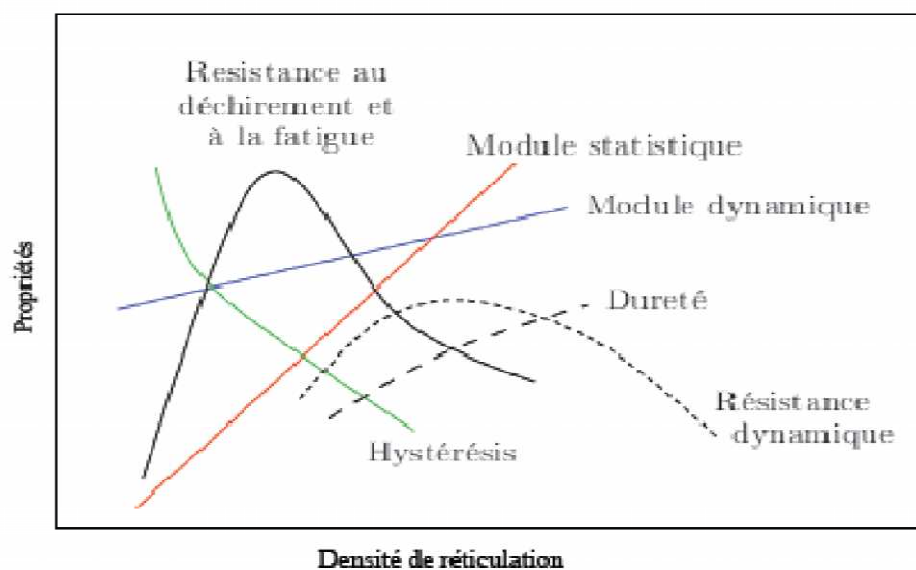


Figure I.5 : Influence des propriétés des caoutchoucs en fonction de la densité de réticulation
[GRA08]

I.1.4 Température de transition vitreuse

Un des plus importants paramètres caractéristiques d'un élastomère est sa température de transition vitreuse. Cette grandeur représente le seuil autour duquel le matériau passe d'un état vitreux (fragile) à un état caoutchoutique (grande déformabilité). Dans le cas des élastomères, cette température est comprise entre -30°C et -120°C ce qui confère à ces matériaux un état caoutchoutique à température ambiante. Le tableau I.1 donne les températures de transition vitreuse de certains élastomères.

Tableau. I.1 : Températures de transition vitreuse pour plusieurs élastomères classiques
[VAN10]

Elastomère	Symbole	Tg (C°)
Polybutadiène	BR	-112
Polychloroprène	CR	-45
Terpolymère éthylène	EPDM	-55
Elastomère fluoré	FKM	-18 a -50
Nitrile-butadiène	NBR	-20 a-45
Caoutchouc naturel	NR	-72
Copolymère styrène/butadiène	SBR	-50

I.1.5 Catégorie d'élastomères

Les élastomères sont classés en trois catégories principales :

I.1.5.1 Les caoutchoucs à usages généraux

Les plus importants d'entre eux sont les SBR (Styrene Butadiene Rubber) qui sont très utilisés dans la fabrication des bandes de roulement des pneumatiques. Le polyisoprène de synthèse (IR) est la réplique chimique du caoutchouc naturel, des polybutadiènes (BR) qui entrent dans la confection de certaines parties des pneumatiques car il présente une très bonne résistance à l'abrasion. Tous ces matériaux ont de bonnes propriétés mécaniques mais ne résistent pas aux huiles.

I.1.5.2 Les caoutchoucs à usages spéciaux [BOU07]

Il s'agit des Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM), des copolymères d'isobutylène et d'isoprène (IIR), des polychloroprènes (CR), et des copolymères butadiène acrylonitrile (NBR). Ces caoutchoucs présentent une excellente résistance au vieillissement, une bonne résistance vis-à-vis des liquides agressifs (solvants, acides, bases...) d'une part ou vis à vis des huiles et carburants d'autre part, ainsi qu'un meilleur comportement à haute température. Cependant leur prix est trop élevé par conséquent leur consommation est forcément plus limitée

I.1.5.3 Les caoutchoucs à usages très spéciaux [BOU07]

Ils sont caractérisés par leur exceptionnelle résistance à la chaleur et à certaines huiles, le plus souvent, ils présentent d'excellentes tenues au vieillissement et à l'ozone. Ils sont de hautes performances mécaniques. Ils sont cependant couteux et ne sont utilisées que dans des applications très spécifiques tels les joints, les tubes et autres produits soumis à de hautes températures. On peut citer les élastomères de silicone, les polyacryliques, les polyépichlorhydrines, les polyéthylènes chlorés et chlorosulfonés, les fluoroélastomères, les polyuréthanes. Cette catégorie représente environ 5% de la consommation totale. Les caoutchoucs de spécialité sont d'un prix élevé.

I.2 Les pneumatiques et leurs déchets

Il est nécessaire d'établir une définition propre à un pneu usagé qui le différencie d'un pneu hors usage. En effet un pneu usagé peut avoir une deuxième voire une troisième vie après rechapage. Quant au pneu hors usage, il est inapte à reprendre la route et doit être éliminé. Toutefois, dans la littérature, les pneus usagés désignent les pneus usagés réutilisables et les pneus hors usage sont les pneus usagés non réutilisables.

I.2.1 Composition des pneumatiques

C'est un mélange à base de caoutchouc naturel ou synthétique dont les proportions varient selon le type de pneu et un certain nombre de matières auxiliaires tel que le noir de carbone et le soufre. Dans le but d'améliorer les qualités de résistance et de sécurité un certain nombre de composants sont ajoutés à la formulation : accélérateurs, antioxydants, antiozone, charges, agents de vulcanisation, pigments, plastifiants, agents de renforcements et résines. La constitution d'un pneu varie peu entre les pneus de véhicules légers et poids lourds. Le Tableau I.2 présente les différentes matières contenues dans le pneu.

Tableau I.2 : Constitution moyenne en masse des pneus [CHE08]

Matériaux	Pneu tourisme	Pneu poids lourd
Elastomère	47%	43%
Noir de carbone	21.5%	21%
Acier	16.5%	27%
Textile	5.5%	-
Oxyde de Zinc	1%	2%
Soufre	1%	1%
Autres	7.5%	6%

On commence le processus en mélangeant les caoutchoucs de base (naturel et synthétique) avec les huiles, le noir de carbone, les pigments, les antioxydants, les accélérateurs et d'autres additifs, chacun donnant des propriétés différentes au matériau [CHE08]. Ces ingrédients sont mélangés dans un mélangeur interne. La friction provoque une élévation de la température qui doit être contrôlée. On obtient alors un mélange chaud noir et gommeux. Ensuite, on fait passer le mélange aux laminoirs où il sera découpé en bandes qui deviendront des flancs, des bandes de roulement ou d'autres parties de pneus. Pour qu'un pneu conserve tout au long de sa vie toutes ses propriétés, il doit après assemblage de tous les éléments nécessaires (tringles, fils en acier ou en textile ...), subir une vulcanisation pour le transformer d'un état plastique à un état élastique irréversible. La figure I.6, montre une coupe de pneumatique.

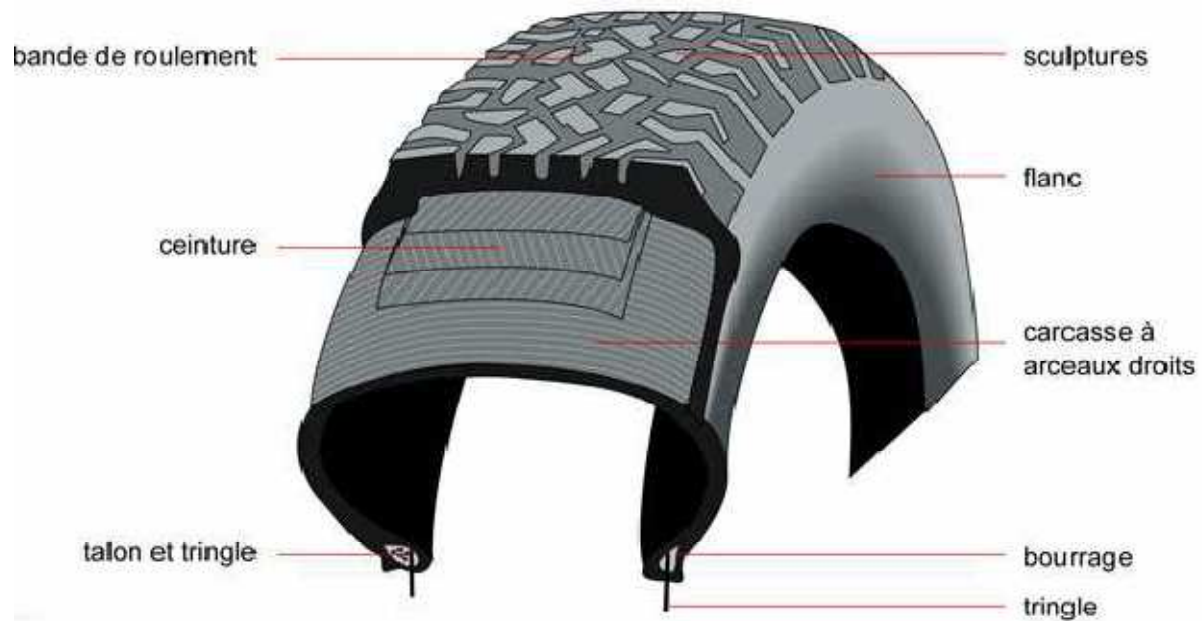


Figure I.6 : Coupe de pneumatique [SAD10]

La carcasse ou le squelette du pneu supportant la charge et composée de couches de câbles de différents types (nylon, acier, polyester, aramide...) enrobées de gommes.

Le talon est l'élément rigide de la liaison entre la jante et le pneu

La bande de roulement est composée d'un mélange de caoutchouc devant résister aux chocs, aux coupures, aux échauffements et à l'abrasion

Le flanc constitué de plusieurs types de caoutchouc.

I.2.2 Possibilités de valorisation

Les pneus usagés sont utilisés sous différentes formes dans les applications industrielles telles que les infrastructures routières, le remplissage d'aire de jeux, le domaine du génie civil et de nombreux autres produits. Le broyage et le granulage sont les méthodes les plus utilisées pour le recyclage de ces pneus. Plusieurs études se penchent sur la faisabilité de l'utilisation de caoutchouc recyclé de pneus usagés dans la fabrication des amortissants et absorbant phonique. Les pneus usagés sont valorisés entiers ou sous forme de demi-produits.

Il existe trois grandes voies de valorisation des déchets pneumatiques, ce sont :

- la valorisation énergétique (incinération),
- la valorisation chimique (pyrolyse, dévulcanisation)
- la transformation mécanique (production de poudrettes ou granulés).

I.2.2.1 La valorisation énergétique : l'incinération

Le pneumatique, de par son origine polymérique, a un excellent pouvoir calorifique (**3 tonnes de pneus = 2 tonnes de fuel**) (TRO10)

L'incinération est une technique très répandue au plan international: son principal avantage est la réduction importante de la masse et du volume des déchets puisque 60% du produit sont transformés en eau et en gaz carbonique. L'incinération est très utilisée dans les cimenteries, elle permet aux cimentiers de diminuer leur facture énergétique, de diversifier leurs sources d'approvisionnement et de diminuer la consommation d'énergie fossile. Cependant les inconvénients ne sont pas négligeables puisque ce procédé conduit à l'obtention de mâchefers (mélange vitreux et cristallisé, utilisable comme sous-revêtement routier - environ 30% de la masse initiale de déchets) et surtout à des cendres (résidus d'épuration des fumées d'incinération) qui concentrent l'essentiel des métaux lourds (essentiellement du zinc dans le cas des caoutchoucs). Ces dernières ne représentent que 4% de la masse initiale des déchets mais constituent un point sensible ; ce sont en effet des déchets ultimes, dont l'élimination est coûteuse puisqu'elle nécessite l'inertage et le stockage dans des sites protégés et contrôlés. Certaines cimenteries préfèrent utiliser du gaz naturel qui est nettement moins coûteux que les pneus usés déchiquetés

De façon générale, si elle est conduite dans des incinérateurs aux normes, l'incinération ne provoque pas de pollution atmosphérique, les fumées étant filtrées

I.2.2.2 La valorisation mécanique

Dans la valorisation mécanique, le pneu usagé est employé sous différentes formes. Dans une première étape, les pneumatiques livrés entiers sont déchiquetés par cisailage. Ces déchiquetas sont ensuite acheminés vers des broyeurs équipés de grilles de diamètres différents permettant d'obtenir des granulats et poudrettes de tailles différentes. Ainsi, les pneus usagés parcoureront les étapes suivantes :

- **Pneus entiers** ;
- **Déchiquetas** : pneus découpés en morceaux irréguliers de 50 à 300 mm ;
- **Granulats** : pneus réduits à une granulométrie comprise entre 1 et 10 mm par processus mécanique, cryogénique ou thermique ;
- **Poudrettes** : particules de granulométrie inférieure à 1 mm, obtenue par réduction mécanique, cryogénique ou thermique.

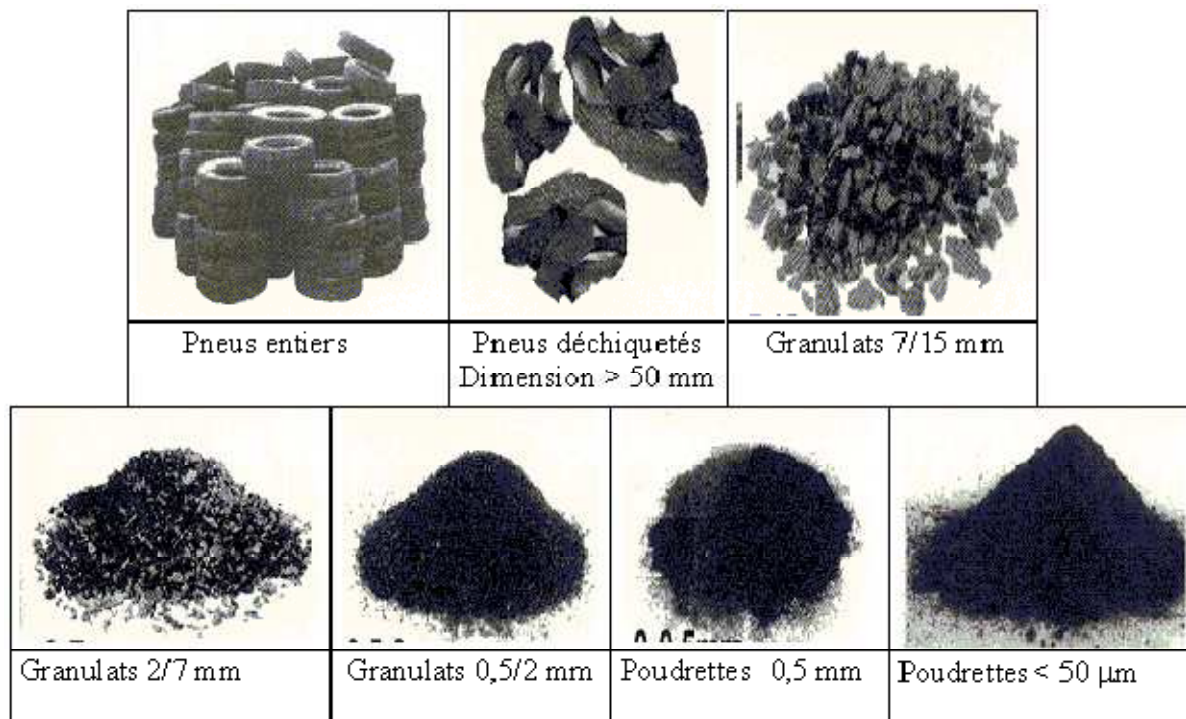


Figure I.7 : Différents demi-produits issus des pneus usagés [CHE08]

➤ Pneus entiers

Le pneumatique usagé entier peut être utilisé dans les applications suivantes : remblais de route, ouvrages de soutènement, murs anti-bruit... L'une des techniques employées est le procédé "Pneusol", qui consiste à superposer des couches de pneus de poids lourds reliés entre eux et remplis de matériaux de remblai. Cette technique permet de renforcer et d'alléger le sol, de répartir les contraintes, d'absorber les vibrations et d'amortir les chocs.

➤ Pneus découpés

La bande de roulement peut être utilisée comme tapis support de voie ferrée pour réduire les bruits et les vibrations.

➤ Pneus déchiquetés

Durant le déchiquetage les pneus sont broyés en petits morceaux. Le déchiquetage permet de diminuer davantage la dimension des morceaux de caoutchouc obtenus par le premier déchiquetage afin d'ajuster précisément la granulométrie de la poudrette. Les deux technologies les plus performantes pour effectuer un déchiquetage sont le déchiquetage à température ambiante et le déchiquetage par cryogénie. Ces produits sont utilisés en combinaison avec d'autres matériaux.

- **Déchiquetage à température ambiante :**

La poudrette provenant de ce procédé de découpage sera de forme allongée et présentera une surface plus régulière. Cette caractéristique contribue à diminuer ses propriétés d'adhérence car moins de facettes sont disponibles pour l'encrage du liant sur la particule de caoutchouc.

- **Déchiquetage par cryogénie :**

Ce procédé consiste à amener le pneu usagé à une température inférieure à -60°C afin qu'il devienne fragile. Cette étape provoque une diminution de l'élasticité du pneu, favorisant ainsi sa fragmentation en petits morceaux. La particule de poudrette est de forme ronde et présente une surface irrégulière (Figure I.8). Ce procédé permet d'obtenir des poudrettes d'un diamètre moyen $<200\ \mu\text{m}$.

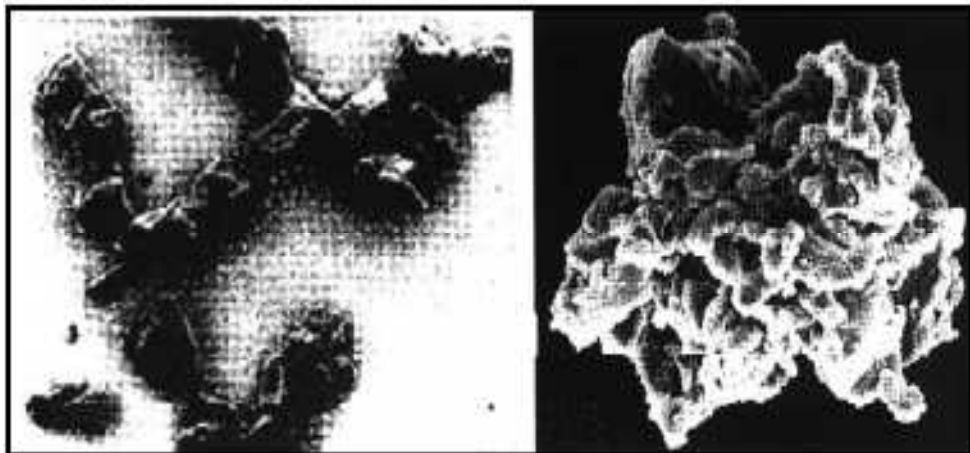


Figure I.8 : Particule de poudrette granulée (GTR) à basse température (Cryogénie) observée au microscope électronique

➤ **Poudrettes :**

Les poudrettes sont formées de particules de caoutchoucs dont les dimensions sont inférieures à 1 mm. Les poudrettes sont utilisées comme charges dans des mélanges servant à produire des pièces [CHI00 ; CHE08], ne subissant pas de contraintes mécaniques ou dynamiques élevées. Comme exemple d'utilisation des poudrettes, on a la fabrication de bandages et de roues pleines (caddie, poubelles, tondeuses, brouettes...), la modification des revêtements routiers (diminution du bruit et de l'aquaplaning du fait d'un drainage en surface)...etc

La poudrette peut être obtenue par meulage ou par broyage mécanique [MAT01 ; CHE08] aidé ou non par un refroidissement du caoutchouc pour le rendre fragile. En général

les caoutchoucs sont détachés et coupé en morceaux, de diamètre allant de 1 à 5 mm à l'aide de couteaux ou de scies. Ces morceaux seront mélangés avec d'autres réactifs dans une extrudeuse bi-vis ou bien dans un mélangeur interne pour obtenir à la fin les poudrettes de diamètre compris entre 300 et 500 μm .

Le coût d'obtention de la poudrette dépend de sa finesse, de son origine chimique et de la présence ou non de corps étrangers.

➤ **Les granulés :**

Le terme granulé désigne des particules de caoutchouc d'une taille supérieure à celle des poudrettes. Les granulés peuvent être agglomérés par des résines (polyuréthanes, époxy...) [TAO13 ; CHE08], et permettent, par moulage, de réaliser facilement des feuilles ou des plaques. Comme exemple d'utilisation, on a les aires de jeux, les pavés anti-dérapants, les revêtements pour terrains de sport (surfaces souples, diminution des nuisances sonores...)

I.2.2.3 La valorisation chimique

C'est une valorisation matière, les produits générés peuvent remplacer des matières premières. Plusieurs voies existent, les plus importantes sont la pyrolyse-thermolyse, la dévulcanisation et la dégradation.

➤ **Pyrolyse- Thermolyse**

La pyrolyse-thermolyse des polymères consiste à dégrader les macromolécules par chauffage, en l'absence d'air ou d'oxygène. Notons que les deux termes, pyrolyse et thermolyse sont largement employés comme procédés de décomposition thermique en atmosphère exempte ou appauvrie en oxygène. La définition usuelle est sensiblement la même pour les deux noms qui signifient en grec, pyros « feu », et thermos « chaleur », et il serait possible de distinguer ces deux termes en fonction du mode de chauffage de la matière (pyrolyse pour un échange de chaleur directe, et thermolyse pour un mode de chauffage indirect). Néanmoins, la littérature scientifique utilise généralement les termes pyrolyse et thermolyse comme des synonymes

Le déchet est prétraité pour améliorer la thermolyse : séchage, dé-ferrailage, broyage. Cela permet d'obtenir un résidu final plus homogène.

La phase solide constitue 40% en masse de l'échantillon initial. Elle contient du noir de carbone et de matières minérales présentes essentiellement dans les pneus usagés. C'est une matière secondaire, pouvant être utilisées, dans certaines applications, en remplacement des

matières premières. En général, les gaz produits sont utilisés sur le site pour chauffer le four: la pyrolyse permet ainsi d'associer valorisation énergétique et valorisation matière.

➤ La dévulcanisation

Le procédé de dévulcanisation est une autre voie de valorisation matière. Cette technique consiste à détruire partiellement le réseau tridimensionnel créé par l'opération de vulcanisation en cassant les liaisons carbone-soufre ou soufre-soufre. Cette technologie se fait soit par rupture des réticulations, soit par rupture de la chaîne principale ou bien par les deux types de ruptures en même temps.

Après dévulcanisation, le caoutchouc reste réticulé, mais le nombre de ponts de réticulation diminue. Théoriquement, du moins pour les caoutchoucs vulcanisés avec le soufre, la dévulcanisation devrait être facilement réalisable en appliquant au polymère une énergie de niveau contrôlé, l'énergie des liaisons S-S et C-S étant plus faible que celle des liaisons C-C comme le montre le Tableau I.3. La rupture des liaisons est produite quant l'énergie appliquée est supérieure à l'énergie des liaisons

Tableau I.3: Énergies de liaison (SUT06).

Type de liaison	Energie (KJ /mol)
C-S	310
S-S	270
C-C	370

Macsiniuc 2009 a étudié l'influence de paramètres comme la température (180-220°C), la vitesse des rotors ((60-100 RPM pour le mélangeur interne et 125-250 RPM pour l'extrudeuse bi-vis), le type et la concentration de différents agents (estolide, ester di-hexa-décyl maléique, huiles paraffinique et aromatique) sur la dévulcanisation de la poudre d'éthylène-propylène-diène- monomère (EPDM) dans un mélangeur batch et dans une extrudeuse bi-vis. Les résultats montrent que les traitements peuvent conduire à un degré de dévulcanisation significatif (allant jusqu'à 88%) même sans l'ajout d'agent de dévulcanisation.

Sutanto et al, 2006 décrivent un procédé de dévulcanisation de l'EPDM à chaud (250 à 300°C) dans une extrudeuse bis-vis (forte pression) et en présence de l'hexa-décyl-amine comme agent de dévulcanisation. Dans ces conditions, ils ont obtenu autour de 80% de dévulcanisation. Dans un mélangeur interne (batch) à des températures comprises entre 235 et 285°C en présence de l'agent hexa-décyl-amine. Ils ont constaté la dévulcanisation de

l'EPDM même en absence d'agent de dévulcanisation. Après un mixage de 2000 s à 235°C et à 120 t/mn, ils ont obtenu une baisse de la densité de réticulation de moitié sans ajout d'hexadécyl-amine et beaucoup plus importante avec son ajout.

Jiang Li et al, 2004 étudient la scission et l'extension des chaînes d'un polyamide 6 dans un réacteur en présence d'irradiation ultrasonique (une puissance de 300 W et une fréquence de 20 kHz) la température est de 250 °C avec un temps d'irradiation de 40 min. l'objectif principale de ce travail est d'étudier l'influence du temps d'irradiation sur la dégradation de polymère. L'analyse des structures obtenues montre qu'il y a dégradation simultanée du squelette hydrocarboné. D'autre part, les caractéristiques du caoutchouc régénéré dépendent de nombreux facteurs (géométrie de la filière, fréquence des ultrasons, pression, température, et surtout temps de séjour dans l'extrudeuse) qu'il convient d'optimiser avant d'envisager un développement

De nombreuses autres méthodes de dévulcanisation ont été décrites :

Tao et al, 2013 ont soumis les poudrettes de pneus recyclés à la dévulcanisation dans une extrudeuse. Les deux variables utilisées dans cette expérience sont la température du baril (160, 180, 200, 220 et 240°C) et la vitesse des vis (80, 100, 120, 140 et 160 t/mn). Ils ont constaté une augmentation de la résistance à la traction et allongement à la rupture (de 7 à 12.9MPa pour la résistance à la rupture et de 145 à 360% pour l'allongement à la rupture) seulement pour les paramètres (T=180°C et R=100t/mn). Donc la dégradation thermomécanique des poudrettes de pneus recyclés améliore les propriétés mécaniques élastiques du mélange.

Yagneswaran et al, 2008 ont utilisé un procédé de dévulcanisation mécano-chimique dans le but d'élaborer un composite époxy- poudrette de pneu recyclé. Le procédé consiste à additionner au déchet de caoutchouc pulvérulent un agent breveté de dévulcanisation, en combinaison avec des activateurs, qui casse sélectivement les liaisons carbone-soufre et soufre-soufre, les chaînes polymères étant peu affectées.

(Bredberg et al, 2001 ; Li et al, 2011) ont étudié un autre processus de dévulcanisation dit dévulcanisation biologique. En effet les bactéries utilisées (*thiobacillus ferrooxidans*) sont capables d'extraire le soufre contenu dans les caoutchoucs et de l'oxyder en sulfates (formation de l'oxyde de soufre). La poudrette est maintenue dans un milieu adéquat (température et pression convenable) en présence de ces bactéries. Après quelques jours, ils ont remarqué l'augmentation de la quantité de l'oxyde de soufre dans le milieu, cela signifie que les bactéries ont pu extraire le soufre de la poudrette. La quantité de l'oxyde du soufre

formé est proportionnelle au taux de dévulcanisation de la poudrette. Le produit est traité pour éliminer les bactéries et séché.

➤ **Traitement de la poudrette**

Le traitement de la poudrette a comme but ultime d'activer la surface des particules, de sorte qu'elles deviennent plus accessibles et plus compatibles pour les transformations ultérieures comme l'incorporation dans une matrice thermoplastique et thermodurcissable ou comme matière première dans un composé de caoutchouc. [KOC12] utilisent un acide acrylique pour le traitement de poudrettes issues de pneus usagés [CHE08] utilise des bicarbonates de sodium NaHCO_3 pour élaborer un élastomère thermoplastique (éthylène vinyle acétate (EVA) poudrette de pneu recyclé). Les paramètres entrant en jeu sont la durée du traitement est la température. L'addition de cette poudrette traitée en surface dans un asphalte modifie les propriétés rhéologiques de ce dernier [PRE12]

I.2.3 Utilisation de la poudrette

Une fois le pneu usagé réduit en poudrettes, il est souvent mélangé avec un caoutchouc vierge. Le mélange est comprimé à des températures élevées pour obtenir un nouveau produit moulé.

La plupart des auteurs se sont penchés sur l'introduction de la poudrette dans des mélanges de caoutchouc ou dans une matrice thermoplastique. Parmi les matrices polymères thermoplastiques qui existent, le polyéthylène (PE) est le plus utilisé. D'autres matrices polymères ont été utilisées comprenant polypropylène (PP), poly vinyl chloride (PVC), polystyrène (PS), copolymère d'éthylène vinyle acétate (EVA), et thermoplastiques élastomères. Le GTR peut être mélangé avec d'autres matières comme l'asphalte.

Radheshkumar et al 2002 ont établi une étude détaillée des mélanges de poudrettes de pneus recyclés dévulcanisés thermo mécaniquement (GTR^{M}) ou non (GTR^{R}), avec différents élastomères (SBR, NR, EPDM) et du polyéthylène de basse densité (LDPE). La dégradation thermo-mécanique est assurée par un malaxage de poudrettes de pneus recyclés (GTR) pendant 10 min et à température de 60°C . Le thermoplastique résultant a une composition constante en LDPE-élastomères-GTR de 50:25:25. Des essais sur le comportement viscoélastique des mélanges LDPE-SBR-GTR, LDPE-NR-GTR et LDPE-EPDM-GTR, sans ou avec vulcanisation (soufre, peroxyde) et contenant GTR^{R} et GTR^{M} ont été réalisés.

Les résultats montrent que dans tous les mélanges LDPE-SBR-GTR, LDPE-NR-GTR et LDPE-EPDM-GTR, le GTR^M réduit la température de transition vitreuse d'environ 3°C par rapport au composé de référence contenant GTR^R. La dégradation thermomécanique des poudrettes de pneus recyclés améliore les propriétés mécaniques élastiques du mélange.

Li et al, 2011 ont introduit la poudrette de pneu recyclé (10 à 40%) dans une matrice caoutchouc naturel(NR). Dans cet article, deux mélanges de caoutchoucs naturels (NR) et de poudrettes de pneu recyclé ont été réalisés. Le premier mélange contient du caoutchouc naturel(NR) et poudrette de pneus recyclé (GTR), dans le deuxième mélange les poudrettes sont dévulcanisées (DGTR) dans un milieu contenant des bactéries capables d'extraire le soufre de caoutchouc. Les propriétés mécaniques (résistance à la traction, module de Young, élongation à la rupture et gonflement dans les solvants) du composite caoutchouc naturel (NR)- poudrette de pneu recyclé dévulcanisé (DGTR) sont beaucoup plus améliorées. Cette amélioration est due à l'accroissement de l'adhésion entre la charge (DGTR) et la matrice polymère. En outre, les résultats montrent une diminution de la dureté du composite.

Olhagaray et al, 2011 ont montré que l'insertion de particules de caoutchoucs de pneumatiques usagés issues du broyage dans une matrice thermoplastique de polypropylène peut être une voie de valorisation pour ces déchets. Après formulation du mélange compatibilisé pour cinq taux massiques de particules de pneu usagé de 5% à 25%, des essais de traction ont été réalisés à trois vitesses de déformation (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} s⁻¹). Des observations post-mortem (MEB et tomographie) ont montré qu'il n'y avait pas de décohésion entre la particule et la matrice et que l'endommagement se faisait principalement par la propagation de fissures dans la matrice et les particules. Des essais de traction montrent que les évolutions des propriétés mécaniques suivent celles données dans la littérature.

Yagneswaran et al, 2008 ont utilisés des poudrettes de pneu recyclé dévulcanisées mécano-chimiquement pour préparer un composite époxy-poudrettes de pneu recyclé en variant la quantité de poudrette de 1 à 12%. Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétrique ont montré que la stabilité thermique du composite augmente avec l'augmentation du pourcentage de la poudrette. Cette étude montre une bonne dispersion et interaction des GTR dans l'époxy

Kocevski et al, 2012 ont introduit des poudrettes de pneu recyclé traitées en surface par l'acide acrylique dans un asphalte. Les performances du mélange asphalte / GTR sont bien supérieures à celles de l'asphalte classique.

Des études antérieures suggèrent que l'ajout des GTR a abouti à une détérioration significative des propriétés mécaniques de quelques composites à base de poudrettes de pneu recyclé. Il a été montré que l'incorporation d'une petite fraction (3,7 % de la masse du sable) de ces poudrettes ou de ces granulés dans un mortier en ciment a conduit à une importante chute de résistance à la traction et à la compression par rapport au mortier de référence mais par contre, ils ont constaté que l'apparition des fissurations est plus tardive. La fraction de déchet pneumatique ajoutée a permis de multiplier la capacité de déformation avant la rupture.

Chettah 2008 a réalisé un composite à base de poudrette de pneu recyclé (GTR) et d'éthylène vinyle acétate (EVA). Les poudrettes de pneus recyclés sont des grains de taille fine obtenue par broyage mécanique. La matrice polymère choisie pour l'enrobage de la charge du GTR, possède des compatibilités assez remarquables. Cette observation est capitale en terme d'interaction et de capacité d'adhésion des matériaux (GTR / EVA) les uns avec les autres. Les élastomères thermoplastiques comme le GTR et l'EVA sont très peu ou pas du tout réactifs ce qui nécessite l'emploi d'un agent d'expansion pour la production de composites moussés. Il a opté pour l'utilisation des bicarbonates de sodium NaHCO_3 . Les produits obtenus ont de hautes performances vibroacoustiques.

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence la classification des déchets pneumatiques ainsi que leurs compositions.

Le recyclage des déchets pneumatiques pose de nombreux problèmes en raison de la présence de différentes pièces composites renfermant des caoutchoucs et des inserts métalliques, plastiques ou textiles. Les formulations utilisées sont complexes et ne renferment en général que 50% d'élastomères, le reste étant constitué de charges (noir de carbone, silice) et d'agents de vulcanisation et de mise en œuvre.

Il existe plusieurs méthodes de valorisation qui permettent le recyclage de ces déchets. La valorisation énergétique et la valorisation matière (mécanique et chimique) sont les deux voies principales. L'incinération ou la valorisation énergétique entraîne le dégagement d'effluents nocifs et de résidus de métaux lourds qui constituent des déchets ultimes non recyclables et dont le stockage est coûteux.

La valorisation mécanique qui utilise le déchet brut sans modification ne permet pas de résoudre le problème de la pollution dans l'immédiat. A l'inverse, la valorisation chimique peut constituer une alternative.

Ces études ont permis de comprendre, d'une part, un certain nombre de facteurs qui influencent les propriétés finales du produit composite et, d'autre part, de choisir la matrice convenable pour obtenir un matériau composite GTR / polymère ayant des caractéristiques mécaniques très importantes. Selon les articles, les études expérimentales diffèrent par la nature des polymères servant de liants et des techniques de mise en forme du mélange utilisées.

En effet, la connaissance des propriétés mécaniques de différents mélanges à base de poudrettes permettra de choisir la nature de la matrice ainsi que les propriétés de mise en forme liées à la fabrication du composé résultant. Le choix du liant constitue une décision sérieuse sur les performances mécaniques du produit fini. Ainsi la plupart des travaux réalisés ne justifient pas le choix de la matrice. De plus, les paramètres de mise en forme sont extrêmement importants et doivent être optimisés. Par conséquent, le développement de nouveaux matériaux s'impose.

Chapitre II :

Matières premières et techniques expérimentales

Ce chapitre rassemble les matières premières utilisées (poudrettes de pneus recyclés et résine époxy), les techniques expérimentales employées pour caractériser les propriétés physico-chimiques (Infra rouge, microscopie électronique à balayage, la thermogravimétrie et la calorimétrie différentielle) et mécaniques (traction, flexion et résistance au choc). Les procédures d'élaboration du matériau et de préparation des éprouvettes y sont également présentées.

II.1. Matériaux

II.1.1. Poudrettes de pneus recyclés

Le matériau utilisé dans notre étude est issu de déchets de pneus usagés et fourni par l'entreprise *Phénix-Machinery* située Sancheville, en France. Il se présente sous forme de fines particules de taille moyenne de 300 μ m. La composition chimique et le processus de transformation de sa structure sous l'effet de la température ne sont pas connus. C'est pourquoi des analyses physico-chimiques s'avèrent nécessaires pour déterminer ses caractéristiques.

II.1.2. Résine époxy et durcisseur

Le polymère utilisé dans notre travail est une résine époxy, produit de réaction à base d'une résine époxy de bisphénol A, Epichlorohydrine de poids moléculaire max 700 et d'une résine époxy de bisphénol F, de poids moléculaire <700. C13/C15 Alkylglycidylether. Cette résine est utilisée avec un durcisseur de composition : 3-aminométhyle-3,5-triméthyle-cycloexyl amine, Bisphénole A-résine époxyde de poids moléculaire moyen <700 et alcoolbenzyle

II.2 Elaboration du matériau

II.2.1. Dévulcanisation de la poudrette

Le procédé de dévulcanisation est une voie de valorisation de la matière. Dans le cas des caoutchoucs vulcanisés au soufre, cette technique consiste à détruire partiellement le réseau tridimensionnel créé par l'opération de vulcanisation en créant une rupture des liaisons carbone-soufre (C-S) et/ou soufre-soufre (S-S).

Pour effectuer l'opération de dévulcanisation, nous avons utilisé un four à micro-ondes domestique de type Whirlpool avec un système de double émission. Cette technique consiste à exposer aux micro-ondes une masse 2.7gr de poudrette à différents temps.

Afin de déterminer l'énergie optimale de dévulcanisation, nous avons effectué des tests sur 5 échantillons en faisant varier la puissance de l'appareil de 350 jusqu'à 900W. Les conditions de dévulcanisation de chaque échantillon sont représentées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Paramètres de dévulcanisation

N°échantillon	Masse de l'échantillon (gr)	Temps d'exposition (secondes)	Puissance du micro ondes (watts)
Ech1a	2.7	60	350
Ech2a			500
Ech3a			650
Ech4a			750
Ech5a			900
Ech1b		15	350
Ech2b			500
Ech3b			650
Ech4b			750
Ech5b			900

II.2.2 Elaboration d'un composite à matrice d'époxy et renforts de poudrette en SBR

II. 2.2.1 Préparation des plaques composites

Pour commencer, nous avons conçu un moule constitué de deux plaques en verre délimitées par trois barrettes en verre de 4 millimètres d'épaisseur comme le montre la figure II.1

La résine est pesée dans un récipient en plastique puis le durcisseur est rajouté à raison de 45% en poids. Le mélange époxy/durcisseur est bien agité d'abord manuellement à l'aide d'une spatule en inox puis brassé à l'aide d'une hélice d'un agitateur électrique puis les poudrettes traitées ou non sont rajoutées en maintenant l'agitation.

Les mélanges époxy-durcisseur ou époxy-durcisseur-poudrettes de pneu recyclés (traités ou non) sont versés dans les moules. Ces derniers sont déposés sur une table vibrante qui permet de chasser le maximum de bulles d'air sous l'effet de vibrations dont la fréquence est modulable. Après polymérisation les plaques correspondant à de différents pourcentages en poids de poudrettes vierges et traités sont démoulées.

Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'une scie diamantée. Les surfaces de coupe sont soumises au polissage fin afin d'éliminer les stries et les contraintes générées par la découpe.

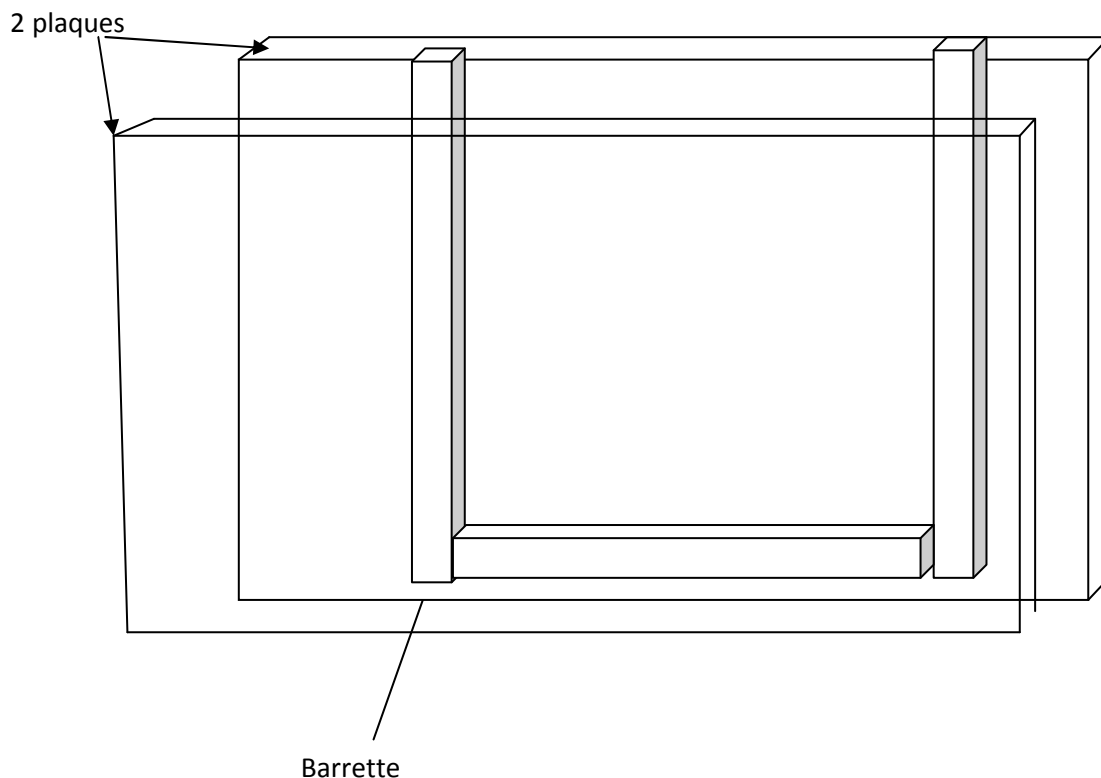


Figure II.1 : Schéma du moule

II. 3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Granulométrie

Le tamisage de la poudrette est fait sur un tamiseur électrique de type Retsch. Les tailles des mailles des tamis utilisés sont de 125 μm , 160 μm , 250 μm , 315 μm , 500 μm et 630 μm . La durée du tamisage est fixée à 5 minutes avec une amplitude de vibration de 50 sur une échelle de 100. La masse traitée à chaque opération est de 13,5 grammes. L'opération consiste à faire passer la poudre à travers une pile de tamis superposés, par ordre décroissant de la taille des mailles, sur une table vibrante. A la fin du tamisage, la poudre est récupérée

dans chaque tamis en fonction de la taille de ses particules. Les proportions massiques sont ainsi déterminées et représentées sur un histogramme en fonction des tailles.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par microscope électronique a été effectuée sur un microscope environnemental de type Philips ESEM XL30 à filament de tungstène. La tension de travail est de 20 KV.

Cet appareil permet d'observer la microstructure du matériau par balayage électronique de la surface. En utilisant les différents types d'électrons émis par l'échantillon, il est possible d'étudier la topographie de la surface ou le contraste chimique permettant la séparation des phases. Le MEB est équipé d'un dispositif EDS-X (Energy Dispersive Spectrometry) qui grâce à un détecteur de rayons X caractéristiques il est possible de faire des analyses chimiques globales et ponctuelles et d'établir des cartographies de répartition des éléments.

II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Nous avons utilisé un appareil de type Bruker Tensor 27 dans l'intervalle 500-4000 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les vibrations des molécules caractéristiques des fonctions chimiques. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux correspond à l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Cette technique d'analyse peut aussi permettre d'observer la création de nouvelles liaisons chimiques. Elle permet précisément de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures dans certaines molécules simples.

Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction du nombre d'onde on observe des vibrations caractéristiques des groupements chimiques du matériau analysé. Chacune des bandes est donc caractéristique d'un certain type de liaison chimique. Il existe deux types de vibrations, à savoir les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation.

II.3.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique permettant de déterminer les transitions thermiques des matériaux telle que la transition vitreuse (T_g), la

fusion ou encore la cristallisation. Les analyses ont été réalisées avec une DSC NETZSCH STA 409.

L'échantillon de 21.68 mg est placé dans un creuset en aluminium, la référence est constituée du même creuset. Le cycle de température choisi se situe entre 20°C et 600°C avec une vitesse de 10 °C/min sous balayage constant d'azote.

Le principe de fonctionnement de la calorimétrie différentielle à balayage consiste à mesurer la variation de la différence de température ΔT entre l'échantillon à analyser (S) et l'échantillon de référence (R) en faisant varier la température du four. Dans les systèmes de mesure de DSC à flux de chaleur, les creusets contenant l'échantillon et la référence reposent sur le disque ayant une bonne conductivité thermique qui est relié à un four massif dont la température est programmable. Sur chaque creuset sont placés des thermocouples connectés en série permettant la mesure précise de ΔT . Lorsqu'une transition a lieu, la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon (S) modifie le flux de chaleur.

Un simple changement de pente sans apport ou dégagement de chaleur indique le phénomène de transition vitreuse. La transition vitreuse dépassée, la mobilité des chaînes favorise ces dernières à s'organiser sous forme de cristallites, cela se traduit par l'apparition d'un pic exothermique, le phénomène est appelé cristallisation. Le phénomène contraire est dit fusion. Pour que l'état ordonné des chaînes passe à un état désordonné, état fondu, une énergie doit être fournie au système. L'apparition d'un pic endothermique permet de déduire la température de fusion du polymère comme le montre la figure 1.

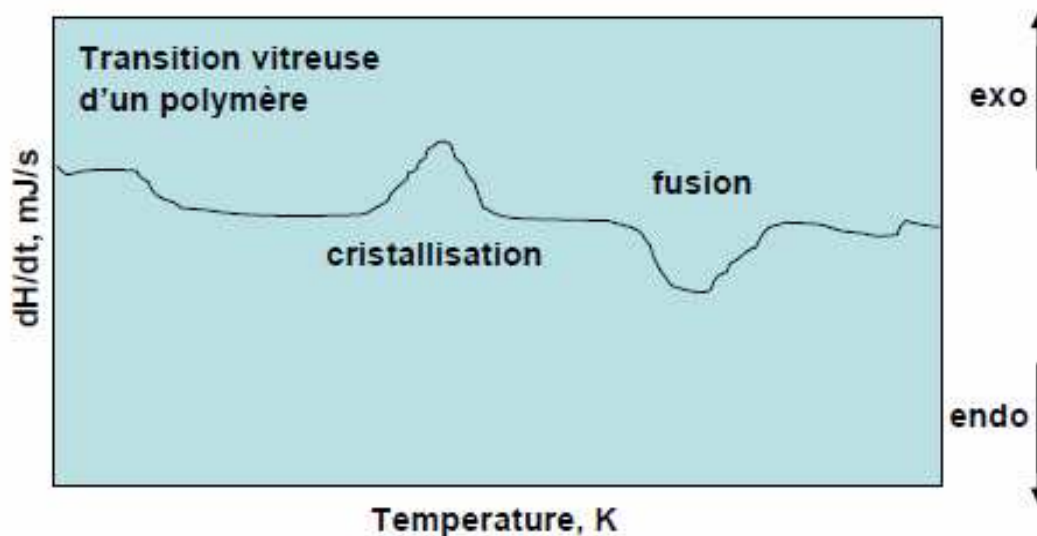


Figure II.2: Variation de l'enthalpie en fonction de la température.

II.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse thermogravimétrique est une méthode permettant de mettre en évidence les phénomènes de dégradation thermique des matériaux étudiés. Le principe de cette technique repose sur la mesure de variations de masse subies par le matériau en fonction de la température.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil NETZSCH STA 409. Une masse de 21.68 mg de la poudre à analyser, placée dans la nacelle d'une thermobalance, est pyrolysée sous atmosphère contrôlée. Les enregistrements obtenus (thermogrammes) représentent la variation de masse en fonction de la température

II.3.6. Test de gonflement dans le toluène

Pour mesurer le degré de dévulcanisation il est possible d'utiliser l'interaction entre le polymère et un solvant. La méthode de détermination du degré de dévulcanisation utilisée est basée sur la dépendance existante entre la densité de réticulation et la quantité de solvant absorbée par le polymère à l'équilibre. Elle consiste à étudier l'évolution de la prise de masse et l'évaporation du solvant en réalisant les étapes représentées sur la figure II.3.

Les points de réticulation et les chaînes macromoléculaires forment une structure qui a des pores ouverts. Les dimensions de ces pores dépendent de façon inversement proportionnelle à la densité de réticulation. Si le polymère est submergé dans un solvant compatible, ce solvant va entrer dans ces pores, déterminant ainsi le gonflement du polymère. La quantité de solvant qui gonfle le polymère est fonction de la densité de réticulation donc de niveau de devulcanisation du polymère.

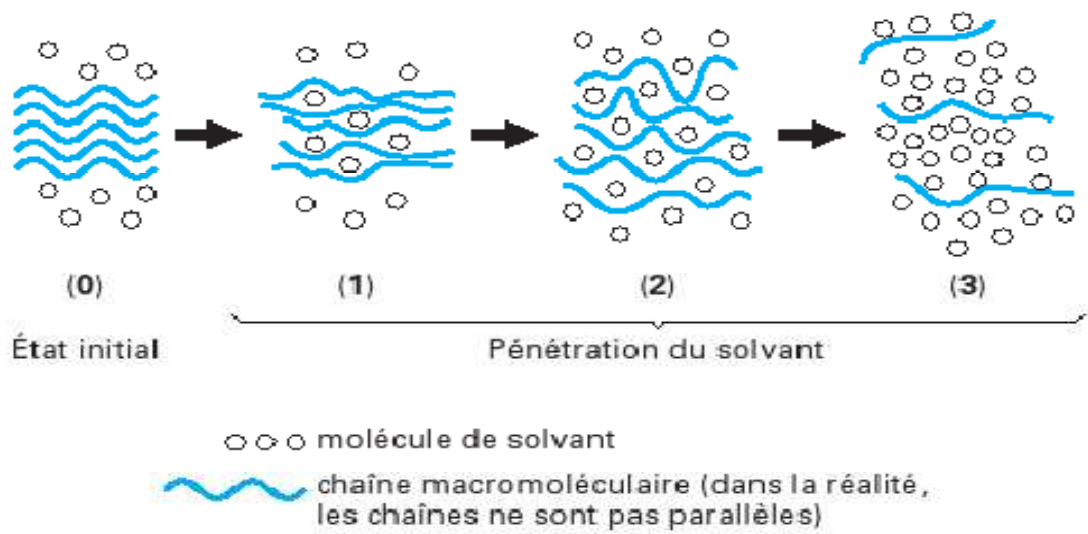


Figure II.3 : Schématisation de la pénétration du solvant dans un polymère[VAN10]

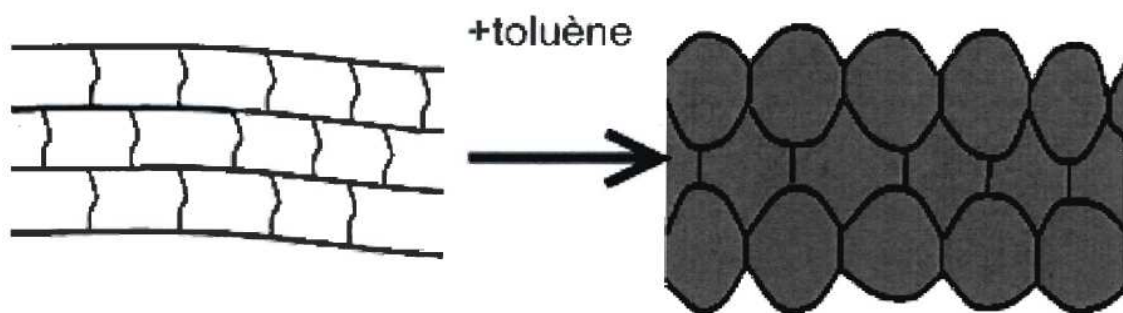


Figure II.4 : Schéma de gonflement d'un polymère réticulé [MAC09]

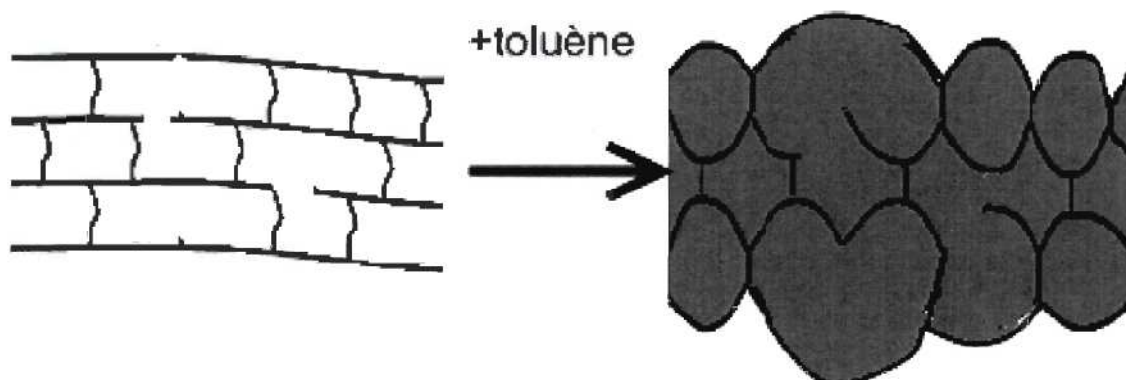


Figure II.5 : Schéma de gonflement d'un polymère dévulcanisé[MAC09]

Pour vérifier si la poudrette a bien été dévulcanisée, nous avons prélevé les échantillons précédemment traités au micro ondes afin de tester leur dévulcanisation. Sur ces échantillons, nous avons mesuré le tau de gonflement dans le solvant (toluène).

Après pesée, les échantillons sont immergées dans des tubes à essai contenant le solvant (toluène) et placée à l'ambient. Après une durée d'immersion de 72 heures les échantillons sont pesés, après élimination de l'excédent du solvant avec un papier filtre.

Le taux de gonflement en masse est défini à l'équilibre par pesée de l'échantillon, il est quantitativement supposé proportionnel à la variation de masse pour chaque échantillon, à partir de l'équation suivante :

Tau de gonflement (%) = $\left(\frac{M_g - M_i}{M_i}\right) \times 100$ où M_g représente la masse de l'échantillon après immersion dans le solvant et M_i la masse de l'échantillon séché (masse initiale).

II.3.7. Caractérisation mécaniques

II.3.7.1. Essai de traction

L'essai de traction consiste à étirer l'échantillon (matrice référence et époxy renforcée poudrettes de pneu recyclés) jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les essais sont réalisés sur une machine de traction-flexion Z20 au niveau du laboratoire de recherche (LMSE) du département de génie mécanique de l'UMMTO.

Les éprouvettes de forme parallélépipédique ont été découpées à l'aide d'une scie diamantée : les dimensions des éprouvettes est de 100 x 15 x 4 mm³.

Les tests sont réalisés à température ambiante avec une vitesse d'allongement de 2 mm/min et une hauteur initiale L_0 de 50 mm. L'essai est répété quatre fois permettant ainsi d'obtenir les barres d'erreurs.

II.3.7.2. Essai de flexion trois points

Le principe de la flexion 3 points consiste à poser l'éprouvette sur deux appuis et lui appliquer une force à vitesse constante perpendiculairement à sa surface. L'étude se fait au moyen d'une machine de traction-flexion Z20. La déformation se fait à une vitesse de 2mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les éprouvettes ont une largeur de 10 mm et une épaisseur 4 mm. La distance entre appuis est de l'ordre de 64 mm, la température d'essai est fixée à 22°C.

II.3.7.3. Essai de choc Charpy

Les essais au choc Charpy sont des essais simples et économiques qui ont pour but d'évaluer la résistance au choc d'un matériau. L'impact de Charpy est défini comme étant l'énergie cinétique requise pour la rupture de l'échantillon. Les essais au choc Charpy sont réalisés à l'aide d'un mouton pendule de type GUNT.

Le calcul de la résilience, exprimée en KJ/m^2 , s'obtient grâce à la formule $a_c = \frac{W}{h \times b_n} \times 10^3$, h étant l'épaisseur de l'éprouvette et b_n sa largeur. W est l'énergie nécessaire à la rupture de l'échantillon.

Les tests sont réalisés sur des éprouvettes entaillées répondant à la norme ISO 179 (entaille en V de 2 mm). Les dimensions de nos éprouvettes sont donc $h = 4 \text{ mm}$ et $b_n = 10 \text{ mm}$. Pour chaque composition, cinq éprouvettes de dimensions (60x10x4) mm sont testées

Chapitre III :

Résultats et discussions

Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux suivis de leurs discussions.

III. Résultats expérimentaux

III.1. Caractérisation des matières premières

III.1.1. Répartition granulométrique des poudrettes

Le tamisage des poudrettes effectué sur le tamiseur électrique a permis de déterminer la répartition granulométrique représentée sur la figure III.1. Nous constatons que cette répartition est monomodale avec un pourcentage maximal dans l'intervalle de 315 à 500 μm .

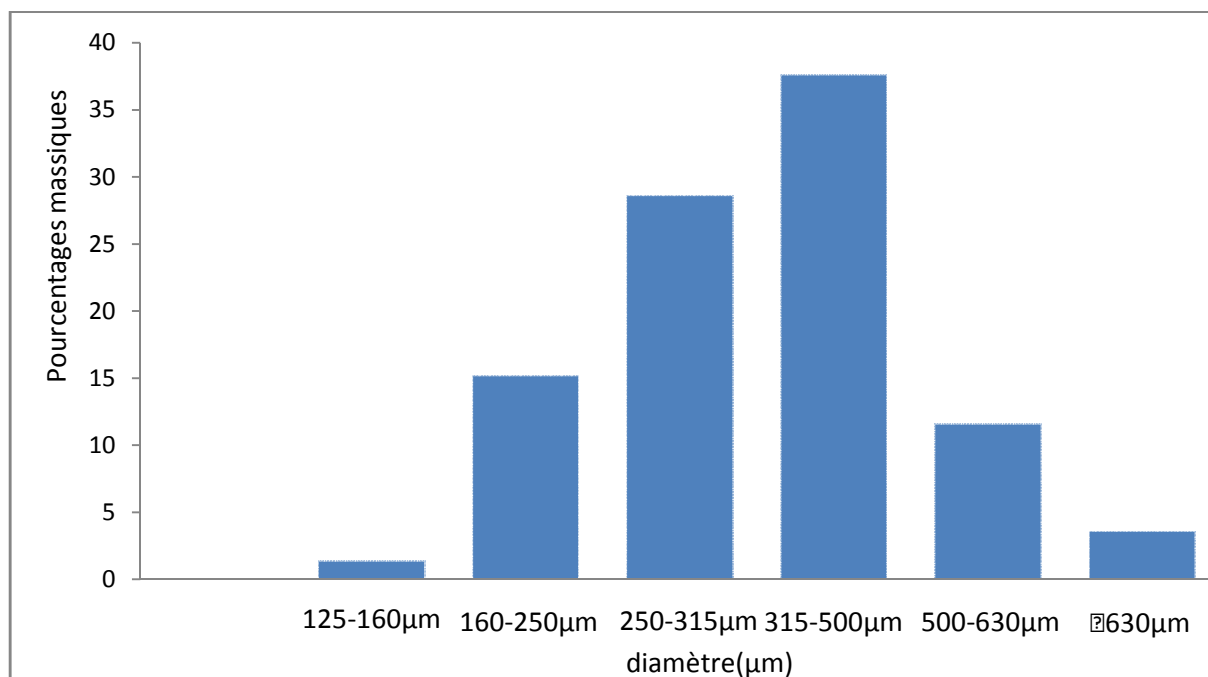


Figure III.1 : Distribution granulométrique obtenue par tamisage des poudrettes

III.1.2. Analyse au microscope électronique à balayage

La figure III.2 montre les micrographies de la poudrette effectuées au MEB avec des grossissements allant de 50 à 500 fois. Ces micrographies montrent que la poudrette est constituée de quelques granulats individuels de taille moyenne allant de 300 à 500 μm et de

petites particules micrométriques qui se sont agrégées pour former des agglomérats de taille allant de quelques dizaines de microns à quelques centaines de microns.

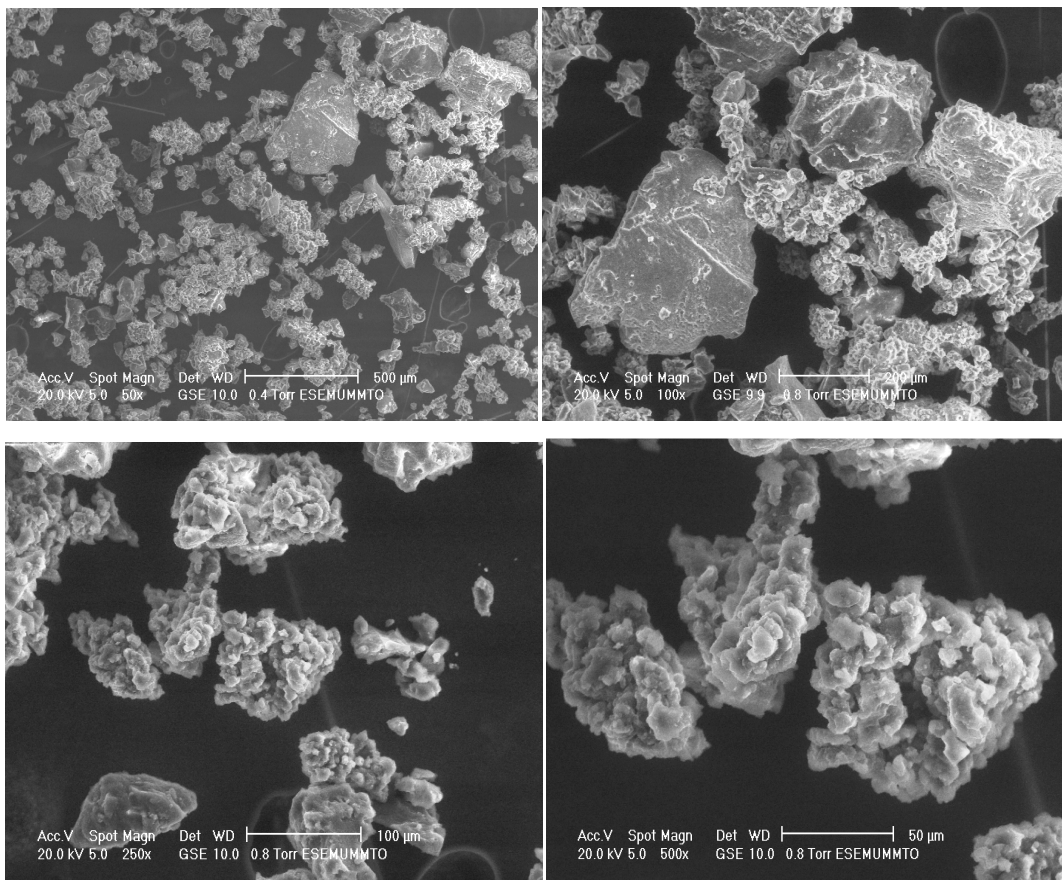


Figure III.2 : Micrographie de la poudre

- **Analyse globale par EDS-X**

Nous avons réalisé des analyses EDS-X globales en utilisant une surface rectangulaire comme le montre la figure III.3 (la dimension du rectangle est de $107 \times 74 \mu\text{m}$), afin de déterminer les constituants de notre matériau. Le spectre d'analyse est représenté sur la figure III.3. Les pourcentages massiques et atomiques sont portés dans le tableau III.1. L'analyse indique que le matériau est constitué de carbone qui est l'élément principal dans les liaisons des macromolécules des polymères en général et des élastomères en particulier. La présence du soufre à $\sim 1,5\text{wt}\%$ est probablement utilisé comme agent de vulcanisation. Le Zinc à $1,24\text{wt}\%$ employé à l'état d'oxyde comme activateur de vulcanisation. Il permet de renforcer l'effet du soufre et de réduire les temps de vulcanisation ainsi que la longueur des ponts soufrés reliant les chaînes macromoléculaires.

La présence de silicium à 0.31%wt est probablement lié à l'utilisation de la silice comme charge dans la formulation du pneumatique. L'addition de la silice permet de renforcer les propriétés mécaniques du pneumatique.

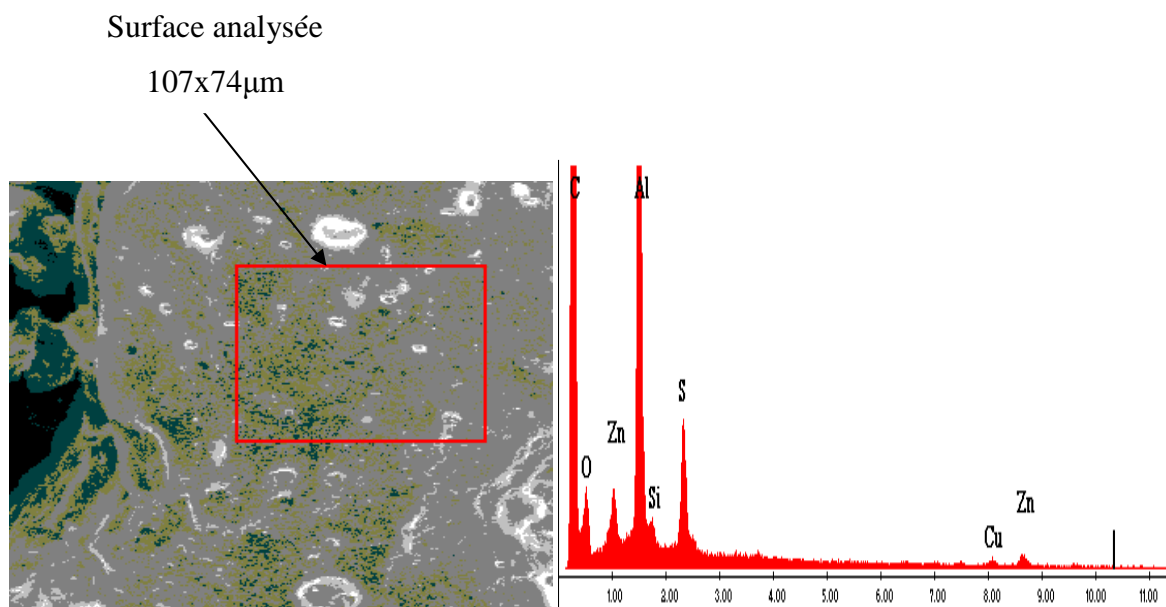


Figure III.3 : Analyse EDS-X globale de la poudrette

Tableau III.1 : composition chimique de la poudrette.

Eléments	Pourcentages massiques	Pourcentages atomiques
Carbone	84.37	91.64
Oxygène	4.24	3.46
Aluminium	7.89	3.82
Silicium	0.31	0.14
Soufre	1.46	0.60
Cuivre	0.49	0.10
Zinc	1.24	0.25

III.1.3. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure III.4 montre le spectre IRTF de la poudrette initiale qui servira de référence. Les principales bandes caractéristiques de la poudrette sont représentées dans le tableau 2. Les bandes IR ont été identifiées en se référant aux valeurs d'intensité des vibrations moléculaires présentées dans la bibliographie.

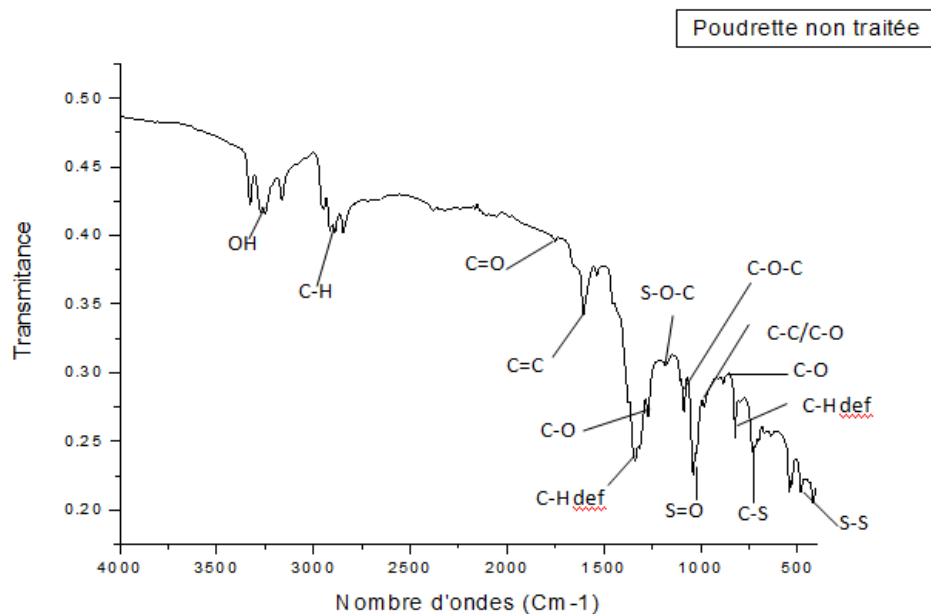


Figure III.4. Spectre infrarouge réalisé sur la poudre initiale

Tableau III.2 : Principales bandes caractéristiques de la poudre

Nombre d'ondes (Cm ⁻¹)	Attribution
3250	OH
2900	C-H
1747	C=O
1608	C=C
1335	C-H déformation
1270	C-O
1176	S-O-C
1082	C-O-C
1045	S=O
979	C-C /C-O
876	C-O
819	C-H déformation
726	C-S
485	S-S

III.1.4. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)

Le Thermogramme obtenu suite à l'analyse du matériau par DSC est représenté sur la figure III.5 en termes de flux de chaleur en fonction de la température. Il montre plusieurs pics sur la plage de température d'analyse.

Le premier pic observé à environ 112,5°C correspondant à l'évaporation de l'eau (H₂O), tandis que le second pic exothermique montré à 262,4°C, il correspond à une dégradation des produits volatiles (huiles, plastifiants...). Un troisième pic endothermique à environ 458,8°C traduit la dégradation du matériau.

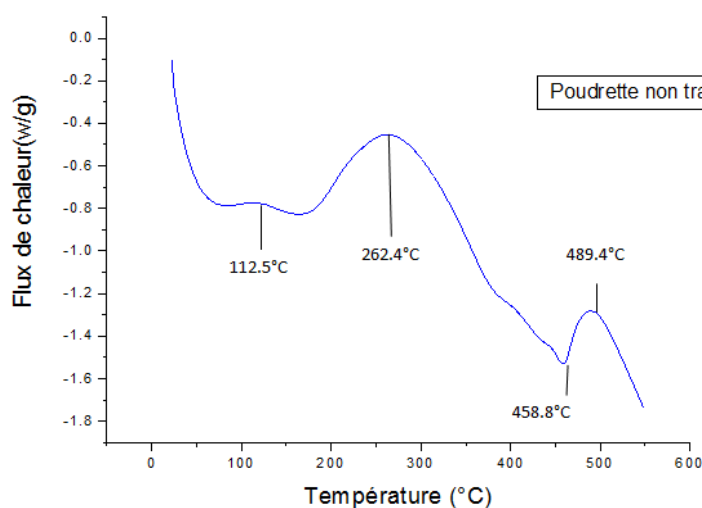


Figure III.5 : Thermogramme DSC de la poudre non traitée

III.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est nécessaire pour déterminer, entre autres, la température de début de dégradation de la poudre.

La courbe obtenue par analyse ATG (figure III.6) indique que le matériau est stable jusqu'à 220 °C. Elle montre aussi que la décomposition thermique de la poudre se produit entre 220 et 460 °C.

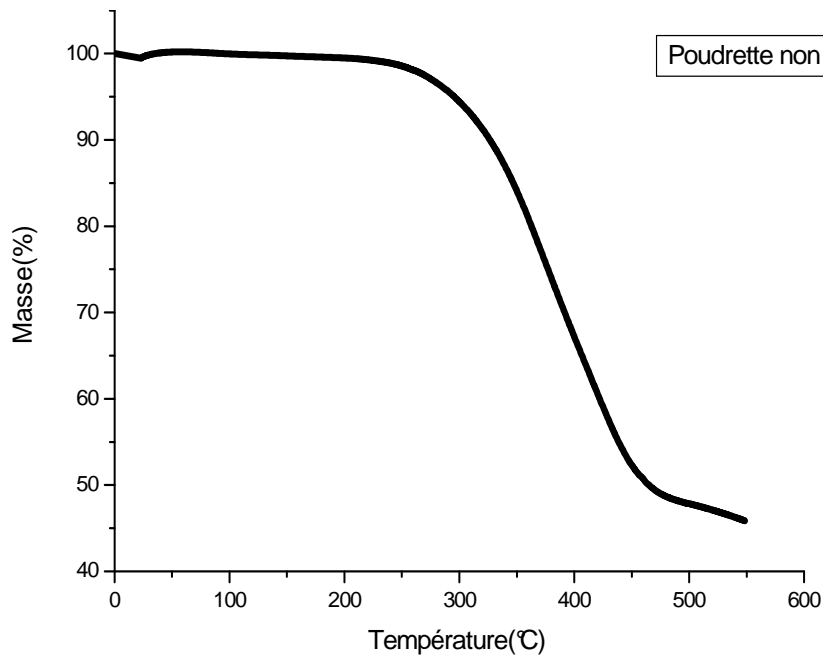


Figure III.6 : Thermogramme de la poudre non traitée

III.2. Etude de la dévulcanisation de la poudre

III.2.1. Analyse par IRTF

Les différents échantillons traités ont été analysés par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et les résultats obtenus (figures III.7 et III.13) ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon de référence non traité (figure III.4).

III.2.1.1. Echantillon traité pendant 60 secondes

La figure III.7 montre le spectre correspondant à la poudre exposée aux micro-ondes pendant une minute, à de différentes puissances (Tableau III.3).

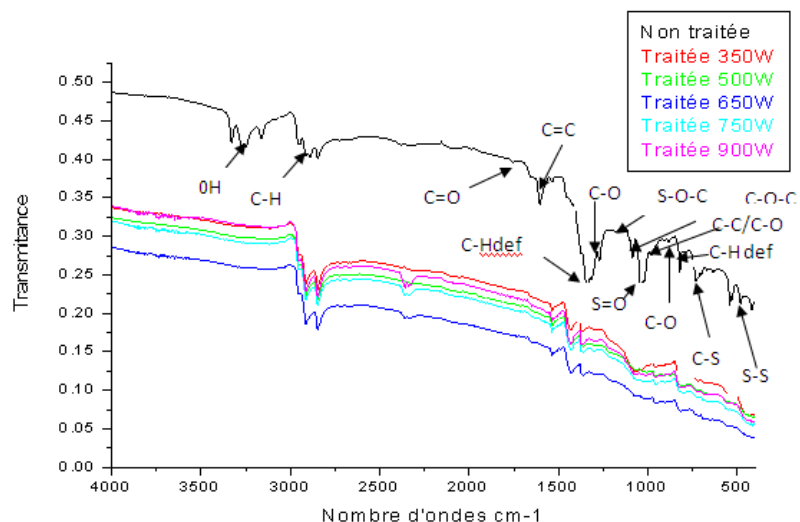


Figure III.7 : Superposition des spectres IR de la poudre non traitée et celles traitées à de différentes puissances pendant 60 secondes

La superposition des spectres permet de pointer l'effet de l'exposition du matériau aux micro ondes. En effet, nous constatons :

- Une différence très nette entre les spectres de la poudre non traitée et celle traitée.
- Les spectres de la poudre traitée se ressemblent à partir du premier traitement jusqu'au dernier (de 350 à 900 W).

Afin de mieux comprendre les phénomènes survenus lors de la dévulcanisation, des grandissements et superposition des différents pics ont été tracés

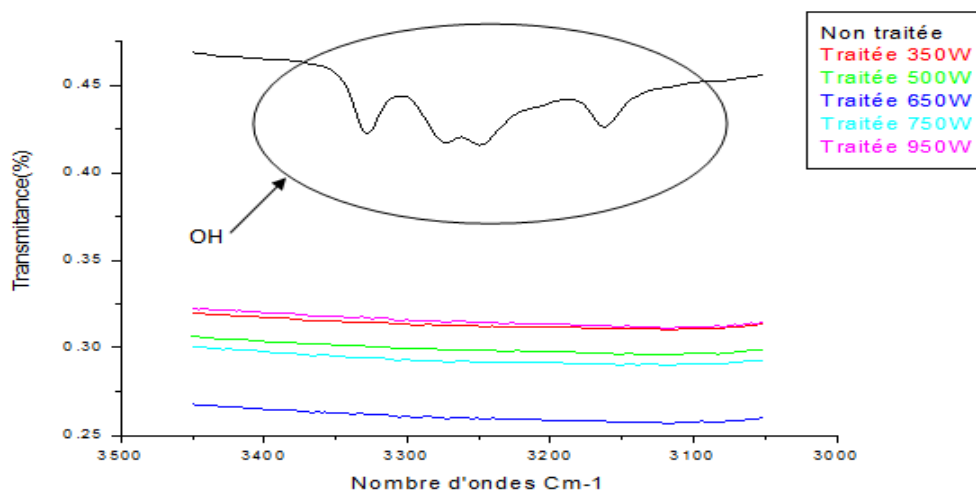


Figure III.8 : Evolution des bandes IRTF des fonctions hydroxyles des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 60 secondes

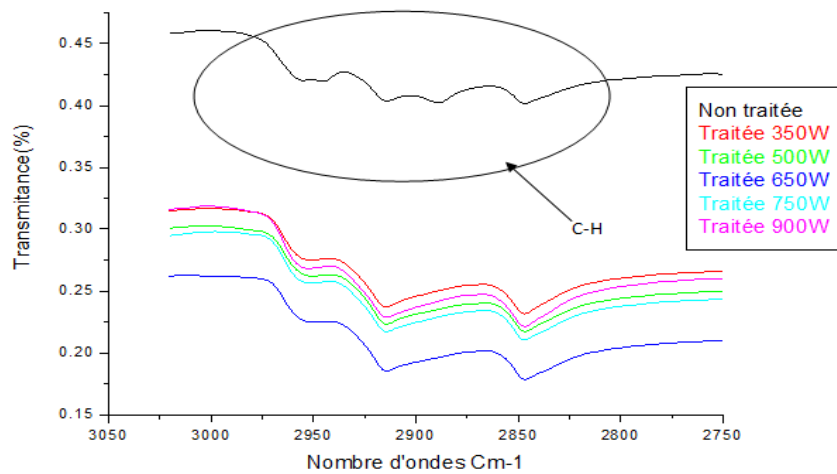


Figure III.9 : Evolution des bandes IRTF de la fonction C-H des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 60 secondes

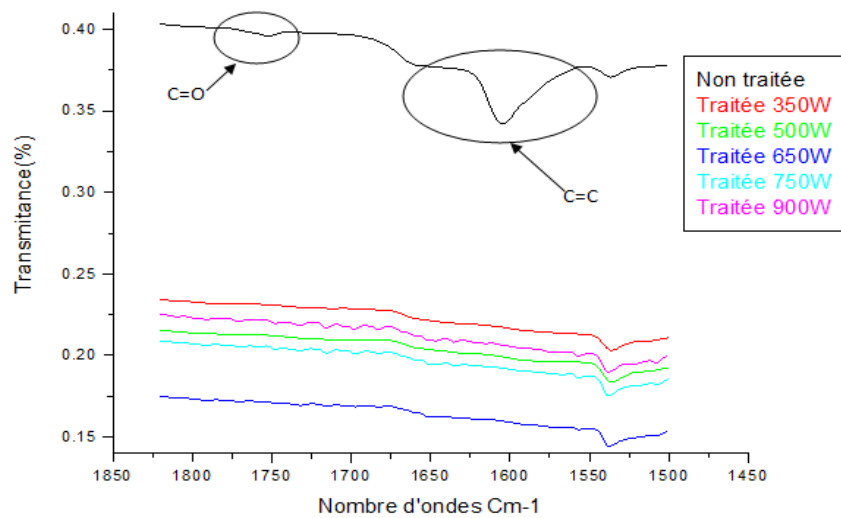


Figure III.10 : Evolution des bandes IR de la région des carbonyles (C=O et C=C) des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 60 secondes

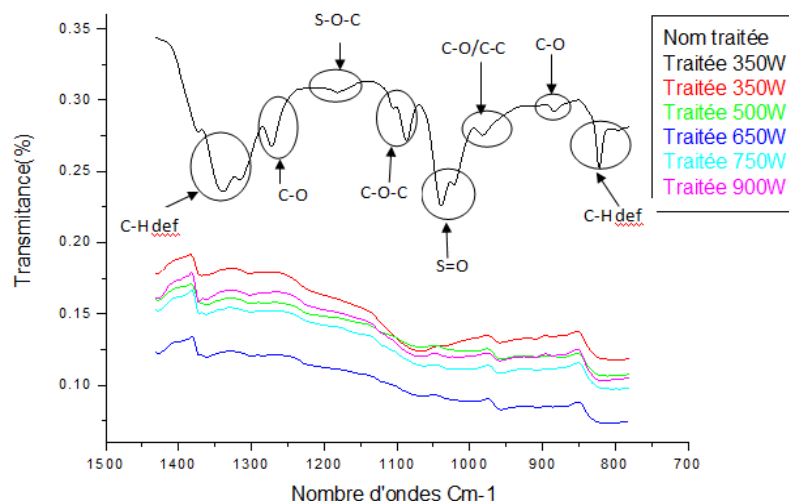


Figure III.11 : Evolution des bandes IR caractéristiques des fonctions C-O, S-O-C, C-C et S=O des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 60 secondes

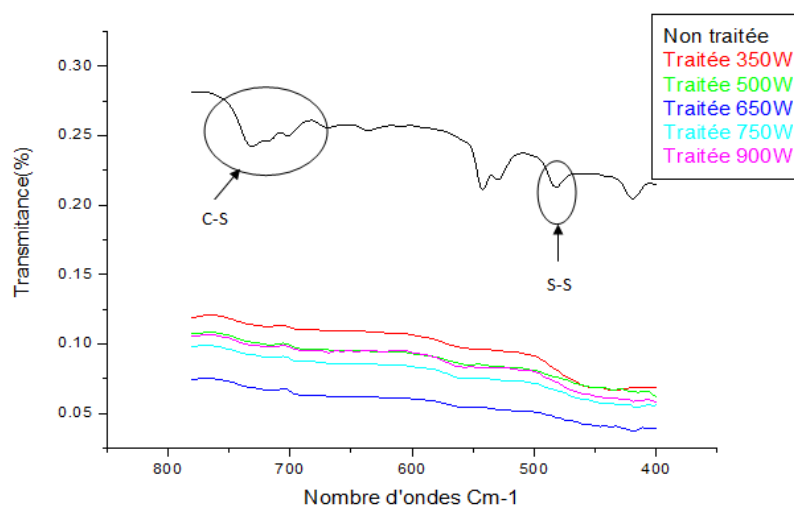


Figure III.12 : Evolution des bandes IRTF des fonctions C-S et S-S des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 60 secondes

Pendant la dévulcanisation, le matériau subit de nombreux changements structuraux. En effet, il est possible d'observer l'apparition de nouveaux produits ainsi que la disparition de certaines fonctions du polymère. La figure III.8 met en évidence la disparition de la fonction hydroxyle dès le premier traitement (350W)

Sur la figure III.9 nous n'observons aucune modification de la fonction C-H pour tous les traitements cela signifie que squelette hydrocarboné ne se dégrade pas.

Dans la zone des carbonyles (figure III.10), une disparition des bandes correspondant aux vibrations C=C et C=O est observée cela signifie la dégradation du matériau dès le premier traitement.

La figure III.11 montre d'importantes modifications des spectres IR dans la zone entre [1500-750 cm^{-1}] caractéristique des bandes de vibrations C-O, S-O-C, C-C et S=O. Si nous regardons plus en détail les spectres IR (figure III.11), nous notons que certaines de ces bandes de vibration, principalement C-O et S-O-C ont disparues, les autres (C-C et S=O) ont subi une diminution très remarquable, cela indique l'apparition de deux phénomènes lors de traitement de la poudrette : la dégradation qui se manifeste par la rupture des liaisons C-C et la désoxydation par élimination d'oxygène.

Sur la figure III.12, nous avons représenté l'évolution des spectres IR de la zone entre [750 et 400 cm^{-1}] caractéristique des bandes de vibration C-S et S-S. Les spectres montrent clairement la disparition de ces bandes de vibration, cela signifie la dévulcanisation de la poudrette.

III.2.1.2. Echantillon traité pendant 15 secondes

Nous avons refait le même traitement par micro-ondes mais cette fois-ci pendant 15 secondes. Les résultats d'analyses par IRTF sont représentés sur la figure III.13.

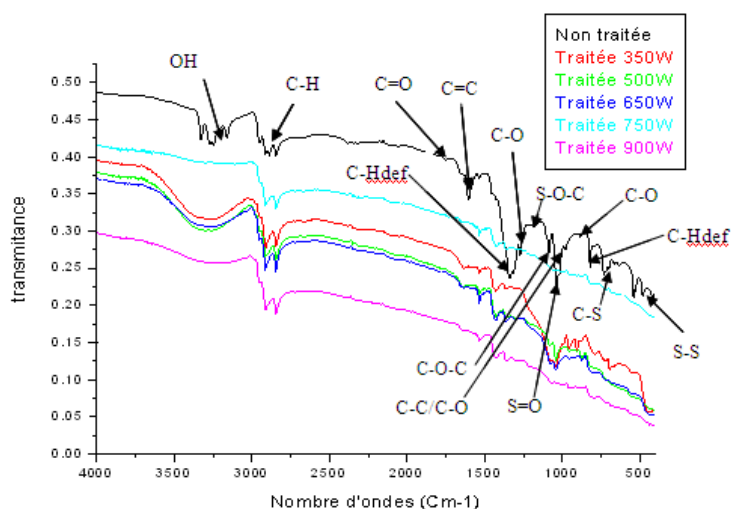


Figure III.13 : Superposition des spectres IR de la poudrette non traitée et celles traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

Sur les figures III.14, III.15, III.16, III.17 et III.18 nous avons représentés des grandissements et superposition des différents pics

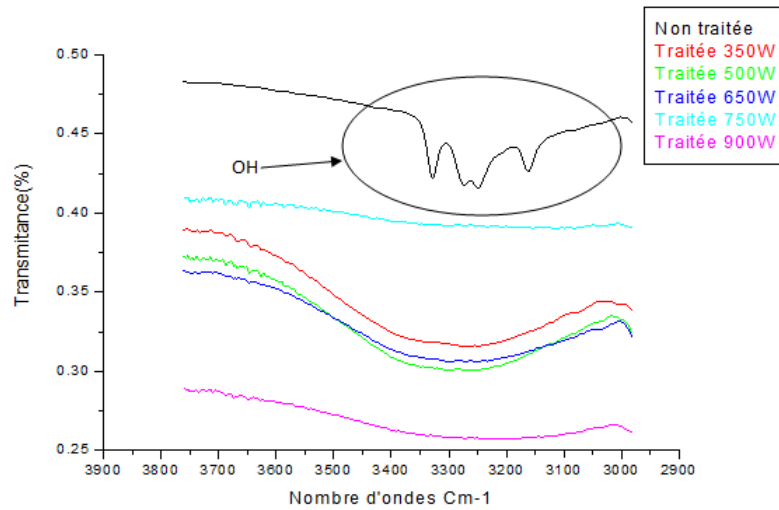


Figure III.14 : Evolution des bandes IRTF des fonctions hydroxyles des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

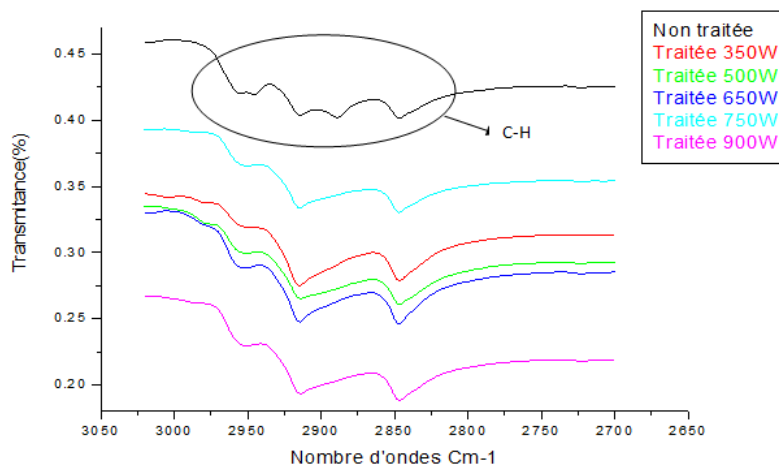


Figure III.15 : Evolution des bandes IRTF de la fonction C-H des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

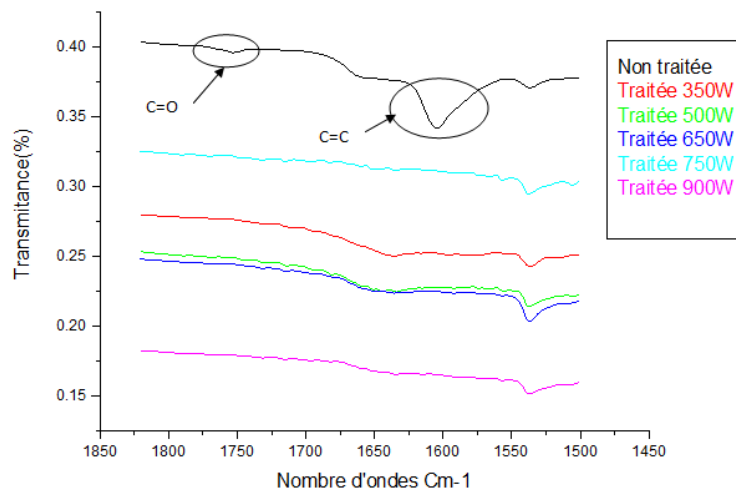


Figure III.16 : Evolution des bandes IRTF de la région des carbonyles (C=O et C=C) des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

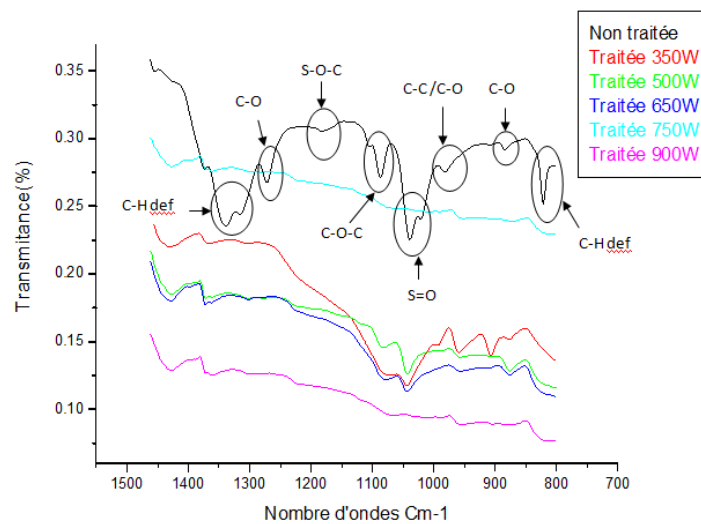


Figure III.17 : Evolution des bandes IRTF des fonctions C-O, S-O-C, C-C et S=O des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

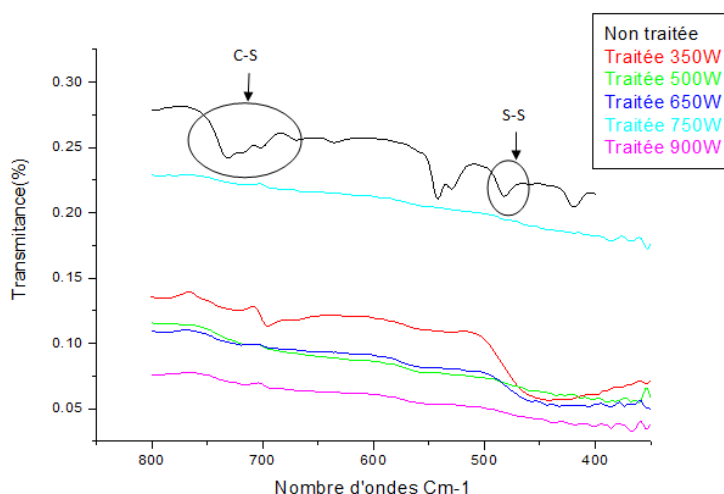


Figure III.18 : Evolution des bandes IRTF des fonctions C-S et S-S des poudrettes traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

Dans la région représentative des fonctions hydroxyles entre $[3500 \text{ et } 3000 \text{ cm}^{-1}]$ (figure III.14), nous observons l'apparition d'une large bande centrée sur 3250 cm^{-1} dès le premier traitement. Cette bande est attribuée à la formation de nouveaux hydroperoxydes ($-\text{OOH}$) ; cependant elle commence à disparaître à partir du 4^{ème} traitement c'est-à-dire pour les traitements effectués à 750W et 900W.

Le pic caractéristique de la liaison C-H $[3000 \text{ et } 2800 \text{ cm}^{-1}]$ représenté sur la figure III.15 montre que cette fonction ne subit aucun changement pendant les différents traitements cela signifie que le squelette hydrocarboné ne se dégrade pas.

La région des carbonyles entre $[1800 \text{ et } 1500 \text{ cm}^{-1}]$ (figure III.16) montre d'importantes modifications au cours du traitement. En effet, les fonctions C=O et C=C disparaît dès le premier traitement, cela signifie la dégradation et la désoxydation du matériau.

La figure III.17 montre d'importantes modifications des spectres IR dans la zone entre $[1500\text{-}750 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristique des bandes de vibrations C-O, S-O-C, C-C et S=O. Cette zone bien que très complexe à interpréter, permet de distinguer clairement deux phénomènes : la rupture des liaisons S-O-C et S=O qui implique la désoxydation de la poudrette et la diminution des bandes de vibration caractéristique des liaisons C-C qui implique le début de dégradation du matériau.

Sur la figure III.18, nous avons représenté l'évolution des spectres IR de la zone entre $[750 \text{ et } 400 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristique des bandes de vibration C-S et S-S. Les spectres montrent une diminution très nette de ces bandes de vibration pour le premier traitement (350W) ; la

disparition de ces bondes de vibration a lieu a partir du deuxième traitement (500W). La rupture de ces fonctions signifie la dévulcanisation de la poudrette.

III.2.2. Test de gonflement dans le toluène

Nous avons effectué des tests de dévulcanisation dans le toluène, les résultats obtenus (tableau III.3 et III.4) ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon de référence non traité.

III.2.2.1 Echantillon traité pendant 60 secondes

Le tableau III.3 présente les résultats de test de dévulcanisation appliqué aux échantillons traités pendant une minute a de différentes puissances, ces résultats ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon de référence

Tableau III.3. Taux de gonflement pour les échantillons traités à différentes puissances pendant 60 secondes

Echantillons	Durée du traitement (secondes)	Puissance du micro ondes (watt)	Masses initiales (gr)	Masses après gonflement (gr)	Taux de gonflement (%)
0	-	-	1	1.367	36.7
1	60	350	-	1.7126	71.26
2	-	500	-	1.7305	73.05
3	-	650	-	1.7518	75.18
4	-	750	-	1.7567	75.67
5	-	900	-	1.7814	78.14

Les poudrettes traitées pendant une minute à différentes puissances montrent des taux de gonflement pratiquement identiques et élevés. Le procédé a réussi à briser la majorité des liens possible et à rendre la poudrette à un degré de devulcanisation élevé. Le tau de gonflement élevé peut s'expliquer par la densité de réticulation plus faible de la poudrette donc une devulcanisation plus importante. En faisant varier la puissance du micro onde, nous avons pu augmenter le degré de dévulcanisation de 37% à 78%.

III.2.2.2 Echantillons traité pendant 15secondes

Le tableau III.4 présente les résultats du test de dévulcanisation appliqué au échantillon traités pendant 15 secondes à de différentes puissances, ces résultats ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon de référence

Tableau III.4. Taux de gonflement pour les échantillons traités à différentes puissances pendant 15 secondes

Echantillons	Durée du traitement (secondes)	Puissance du micro ondes (watt)	Masses initiales (gr)	Masses après gonflement (gr)	Taux de gonflement (%)
0	-	-	1	1.367	36.7
1	15	350	-	1.5499	54.99
3	-	500	-	1.6152	61.52
4	-	650	-	1.5700	57
5	-	750	-	1.8534	85.34
6	-	900	-	1..6322	63.22

D'après les résultats nous constatons des différences faibles entre les taux de réticulation pour les échantillons traités à 350W, 500W, 650W et 900W. Une différence plus significative pour l'échantillon traité à 750W qui montre un tau de gonflement très élevé (85%). Dans le cas de la poudrette non traitée nous avons obtenue un taux de gonflement de 37%, cela signifie que la poudrette a subit une dévulcanisation lors de sa fabrication.

III. 2.3 Morphologie des poudrettes

Pour visualiser les transformations de la poudrette lors du traitement, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage sur les différents échantillons traités au micro onde, les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus sur un échantillon de référence non traité.

III.2.3.1. Echantillons traités pendant 60 secondes

La Figure III.19 montre les images obtenues à un grossissement de 250X

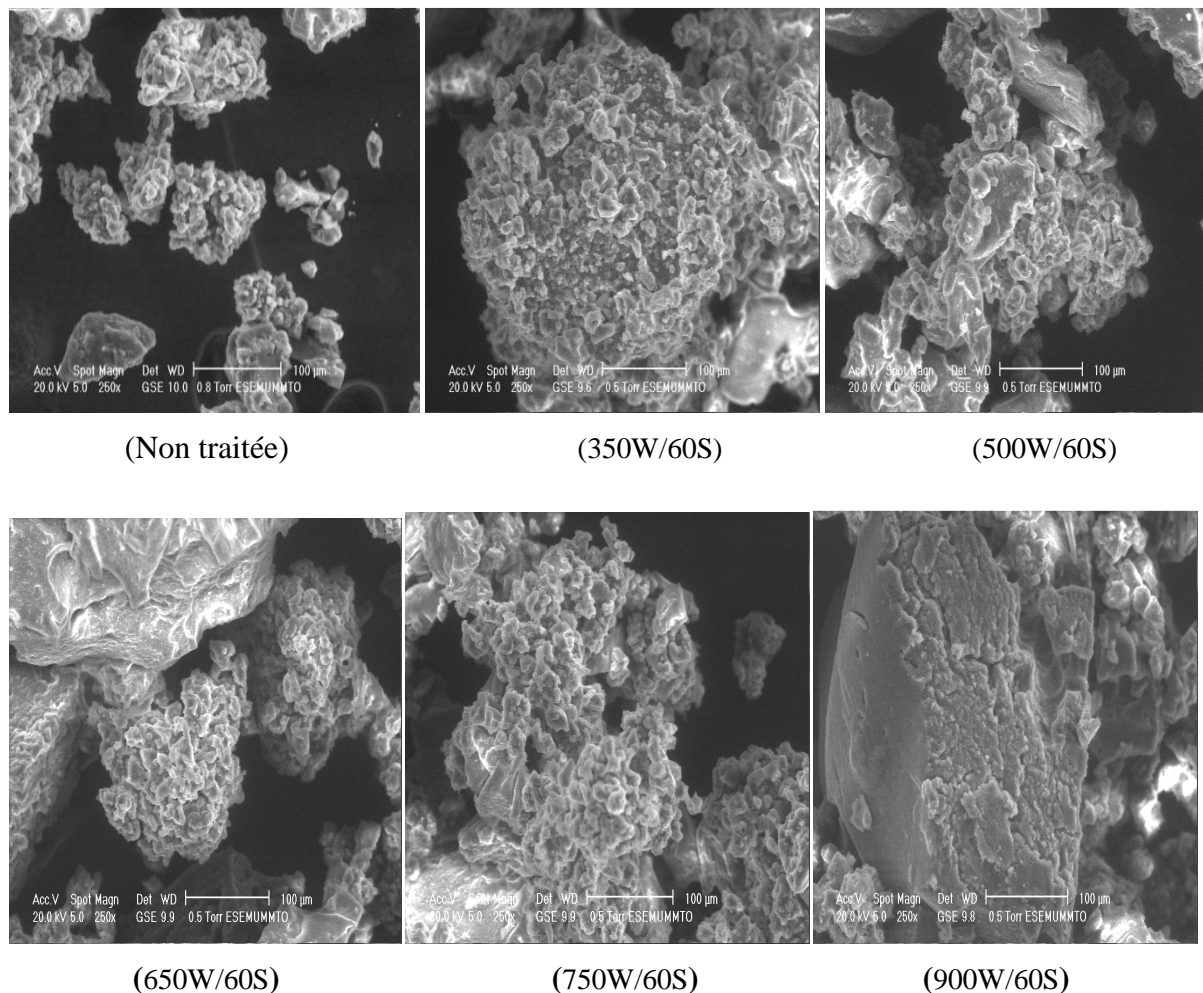


Figure III.19 : Micrographie la poudrette non traitée et celles traitées à de différentes puissances pendant 60secondes

III.2.3.2. Echantillons traités pendant 15 secondes

La Figure III.20 montre les images obtenues à un grossissement de 250X

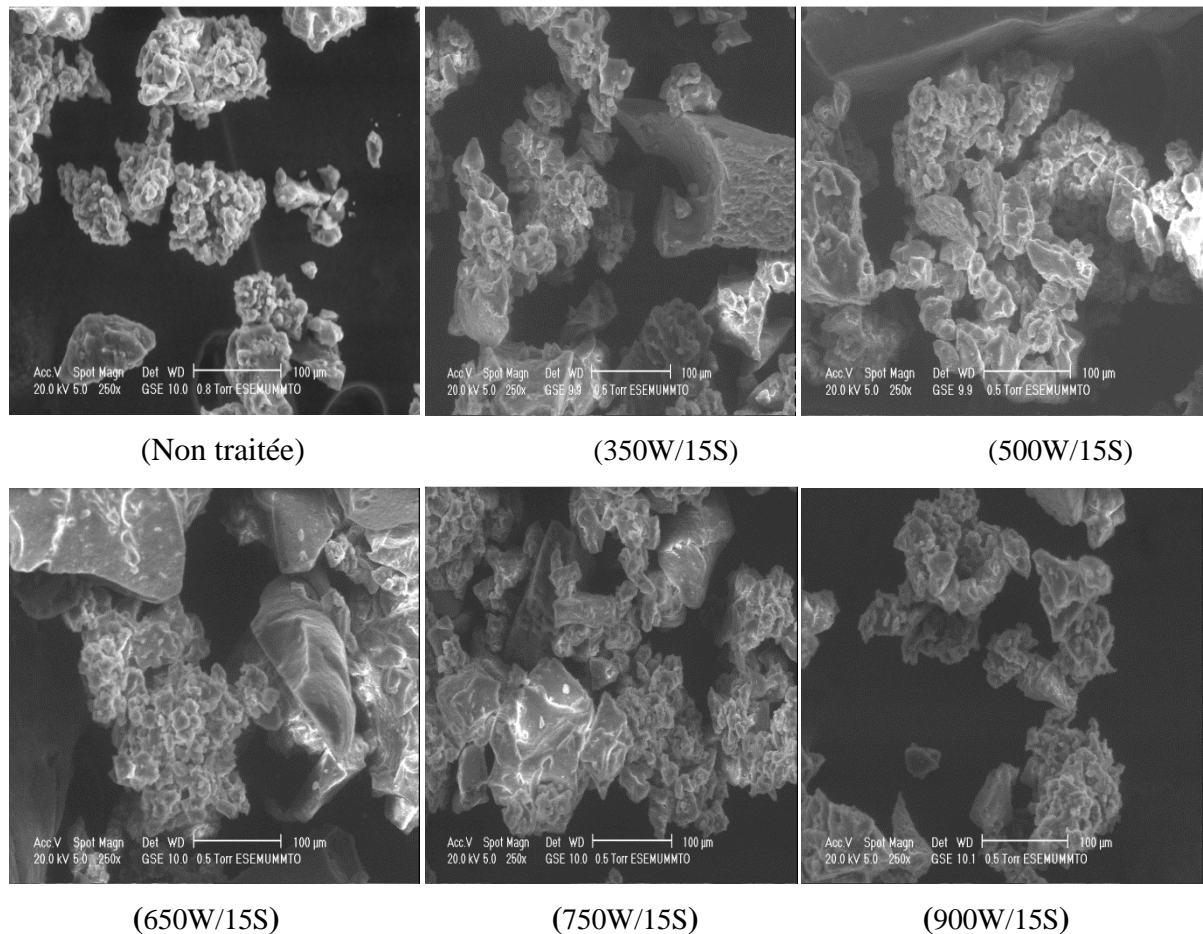


Figure III.20 : Micrographies la poudre non traitée et celles traitées à de différentes puissances pendant 15secondes

En comparant les images obtenues au MEB , on constate qu'il existent une bonne corrélation entre les morphologies observées et le degré de dévulcanisation obtenues. Les poudre traitées a différentes puissances présentent des particules de formes très irrégulières que celles de la poudre non traitée. La modification de la morphologie des particules de plus grandes tailles et soumise a la dévulcanisation semblent avoir souffert d'une abrasion de surface par contre les particules de petites tailles présentent suite a la dévulcanisation une surface beaucoup plus irrégulières avec des bouts filamenteux ce qui suggère une plus grande surface spécifique. La surface spécifique plus grande signifie une plus grande quantité du toluène retenu a la surface des particules et par la suite un degré de dévulcanisation plus grand.

III.3. Caractérisation mécanique et morphologique

Dans ce paragraphe, nous allons étudier des mélanges époxy/poudrettes de pneu recyclé de proportions massiques 100/0 (Epoxy pur), 90/10, 95/5 et 98/2. Les matériaux sont élaborés par moulage. Une étude est menée sur l'influence du traitement de la poudrette sur les propriétés mécaniques du mélange déterminées par traction, flexion et essai au choc. Les faciès de rupture sont également examinés par MEB

III.3.1 Caractérisation mécanique des composites

Le comportement mécanique à rupture des échantillons époxy/poudrettes de pneu recyclé a été étudié par les tests traction, flexion trois point et de choc Charpy à température ambiante.

III.3.1.1 Comportement en traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes rectangulaires de dimensions 110x4x15mm pour une vitesse de déformation de 2mm/min. 3 éprouvettes ont été testées pour chaque taux de charge et chaque condition de traitement des poudrettes

- **Effet du pourcentage de poudrettes**

Les tests de traction ont été réalisés sur les matériaux époxy sans poudrettes de pneumatiques recyclées et avec 2%, 5% et 10% en poids de poudrettes pour étudier l'influence du pourcentage des poudrettes sur les propriétés mécaniques du composite. Les figures III.21 représentent les courbes du comportement en traction du composite et de l'époxy pur. L'exploitation de ces courbes ont permis de déterminer les caractéristiques mécaniques représentées dans le tableau III.5 et sur les figures III.22, III.23 et III.24.

Tableau III.5 : Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à différents taux de poudrettes non traitées par le test de traction

Echantillon		Contraintes à rupture (MPa)	Déformation à rupture	Module de Young (MPa)
Matrice pure(Epoxy)		22.76	0.13	210.50
Composite époxy /poudrette	EP2%	17.34	0.062	262.90
	EP5%	18.11	0.045	409.00
	EP10%	13.42	0.032	437.30

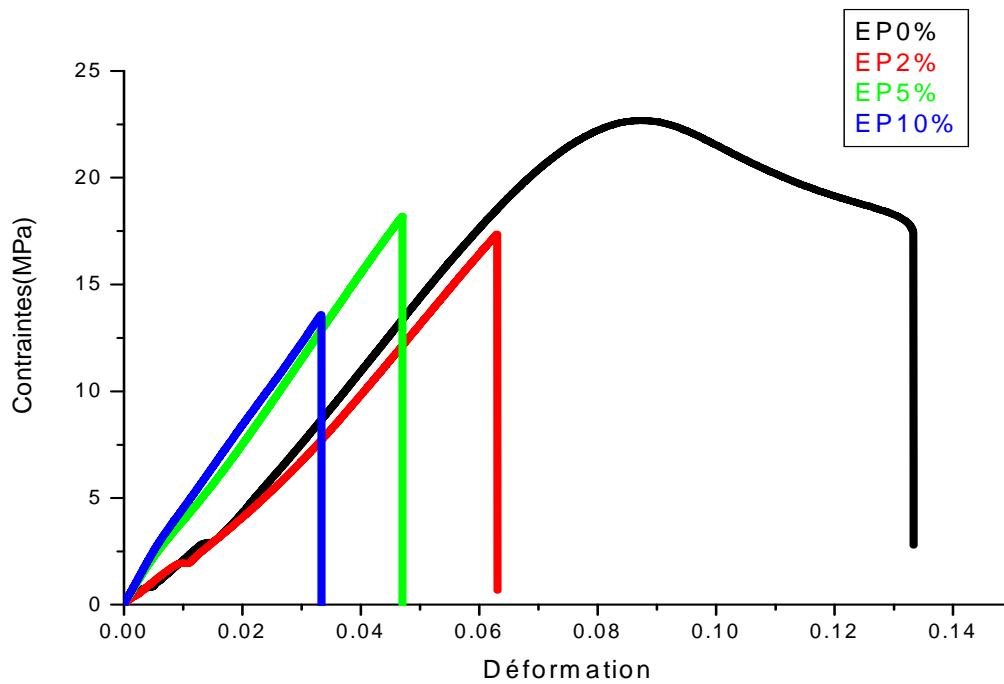


Figure III.21 : Courbes contrainte- déformation en traction des composites sans poudrettes, avec 2, 5 et 10% de poudrettes non traitées

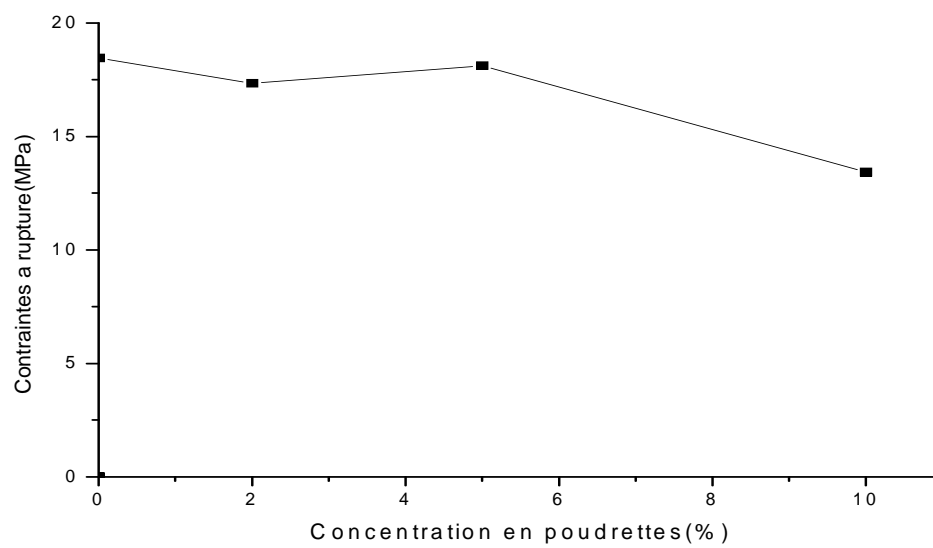


Figure III.22 : Variation de la résistance à la rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.

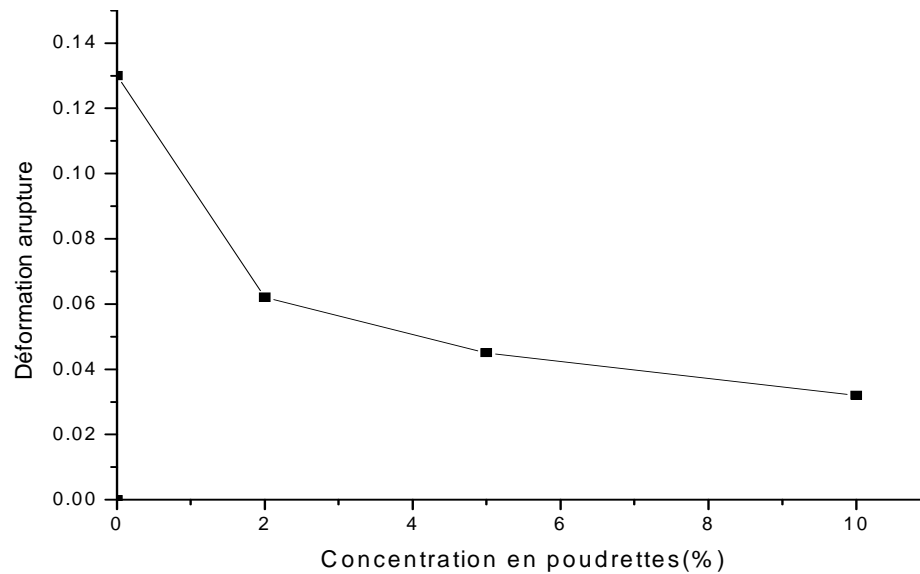


Figure III.23 : Variation de la déformation à rupture en traction du mélange époxy-poudre en fonction de la proportion de poudre.

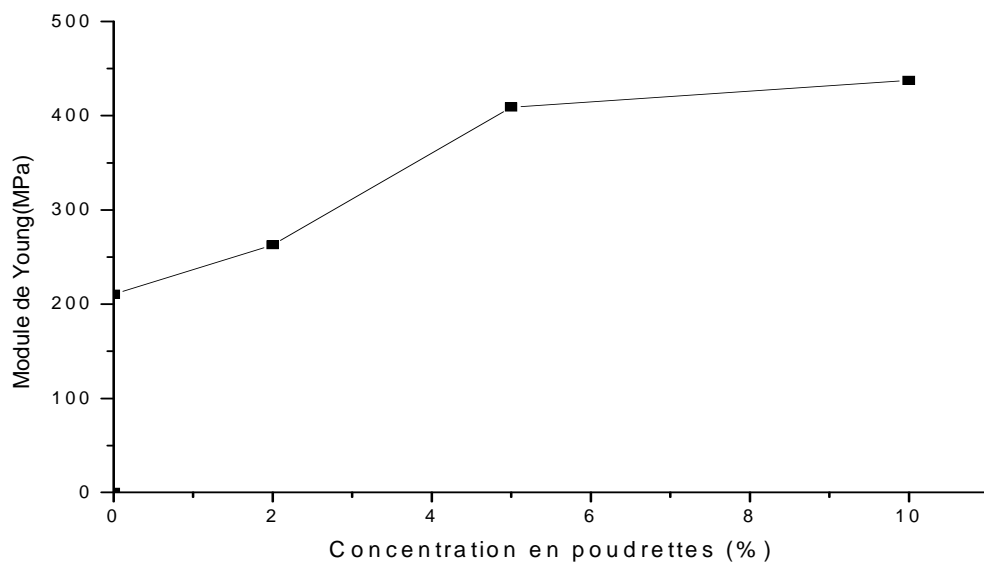


Figure III.24 : Variation du module de Young en traction du mélange époxy-poudre en fonction de la proportion de poudre.

A partir des résultats de la traction on constate que le module d'élasticité E augmente de 210.5 à 437.3 MPa quand le pourcentage de poudres passe de 0 à 10 % en poids. Les contraintes et déformations à rupture sont plus faibles dans les mélanges que dans leur matrice. Ceci peut s'expliquer par les liaisons entre la matrice et la poudre qui ne sont pas assez fortes.

L'échantillon le plus fragile est celui le plus chargé en poudrettes (10% en poids) alors que la matrice pure développe un peu de plasticité avant rupture, avec un comportement non linéaire

- **Effet de la dévulcanisation de la poudrette**

Pour étudier l'effet de la dévulcanisation de la poudrette sur les propriétés mécaniques du composite élaboré nous avons réalisé des essais de traction sur des éprouvettes contenant 10% de poudrettes traitées à différentes puissances et les résultats sont comparés à ceux obtenus pour un composite à base de poudrettes non traitées. Le tableau III.6 et les figures III.25, III.26, III.27 et III.28 représentent les résultats obtenus.

Tableau III.6 : Propriétés mécaniques des matériaux renforcés par 10% de poudrettes traitées par micro- onde à de différentes puissances

Composite époxy / 10%poudrettes	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation a rupture	Module de Young (MPa)
EP10%poudrette non traitée	13.42	0.032	437.30
EP10%poudrette traitée 350W	13.49	0.037	366.00
EP10%poudrette traitée 500W	14.35	0.042	333.20
EP10%poudrette traitée 650W	15.22	0.048	304.70
EP10%poudrette traitée 750W	16.68	0.052	307.90
EP10%poudrette traitée 900W	14.02	0.054	272.80

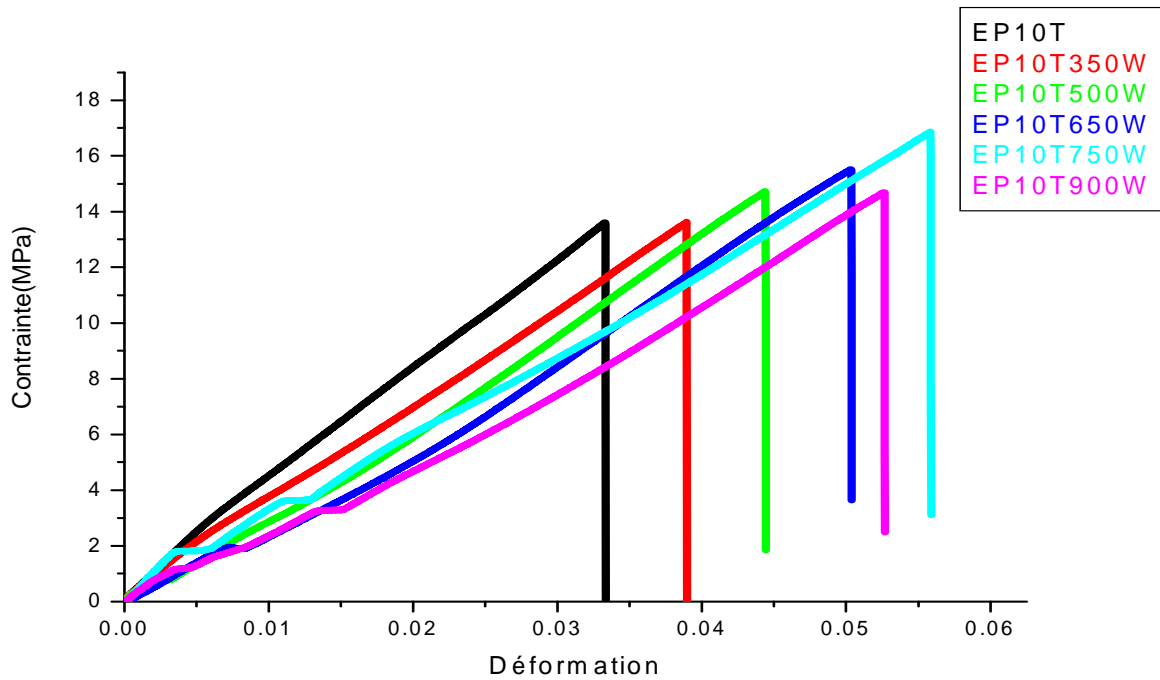


Figure III.25: Courbes de traction des composites à 10% de poudrettes non traitées et traitées à de différentes puissances pendant 15 secondes

Les courbes contrainte-déformation montrent bien le caractère fragile qu'ont les matériaux à base de poudrettes (figure III.26).

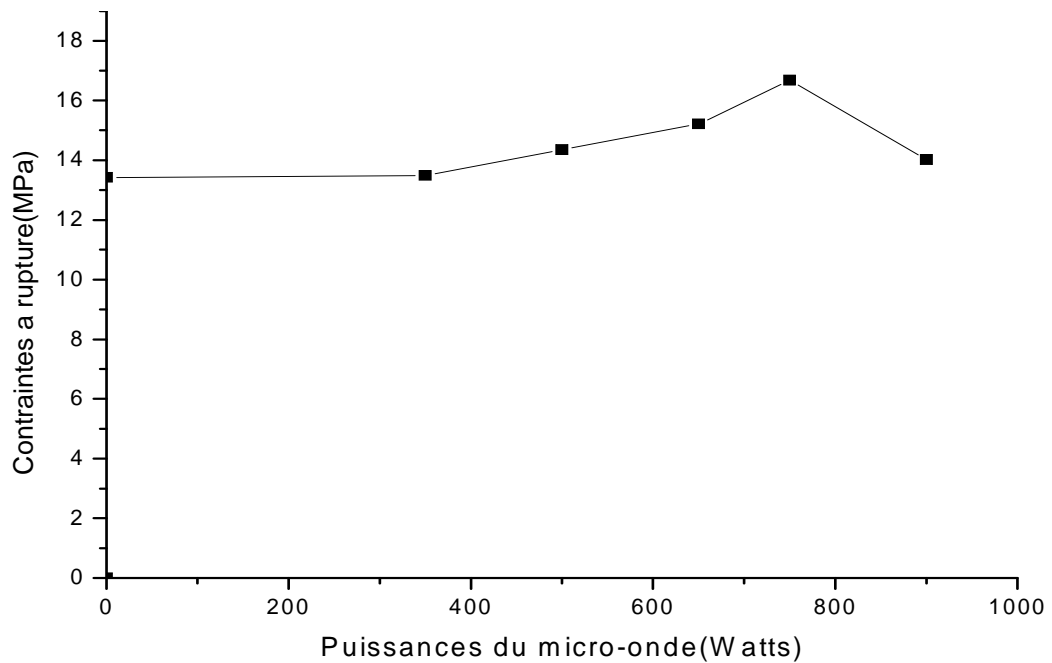


Figure III.26 : Variation de la contrainte de rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.

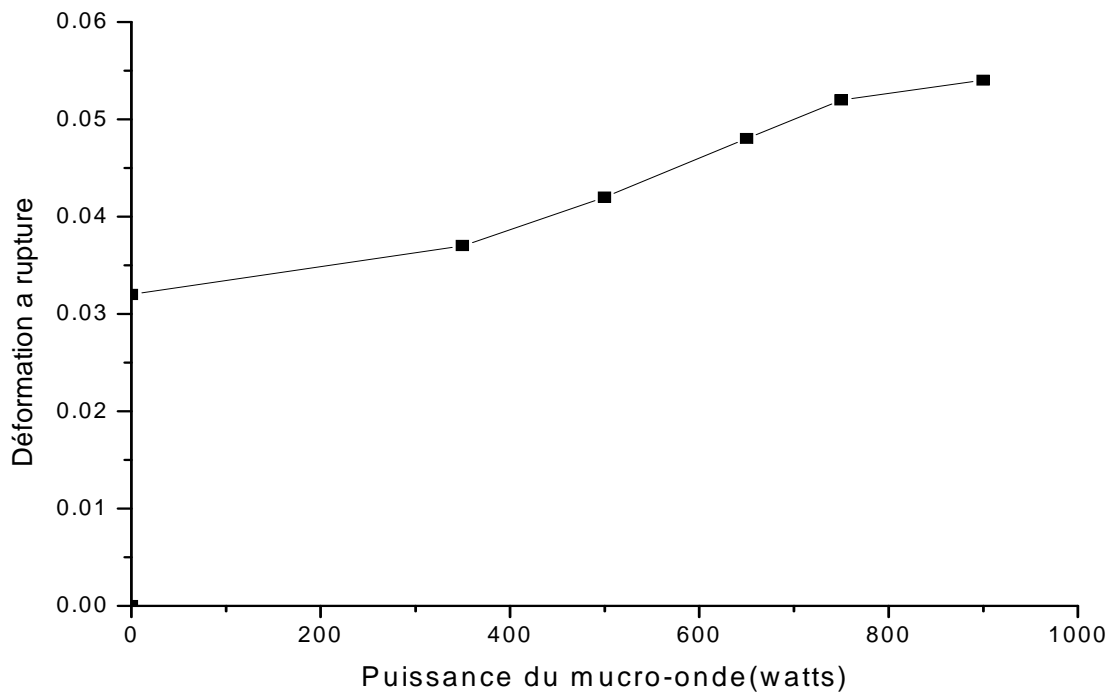


Figure III.27 : Variation de la déformation à rupture en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.

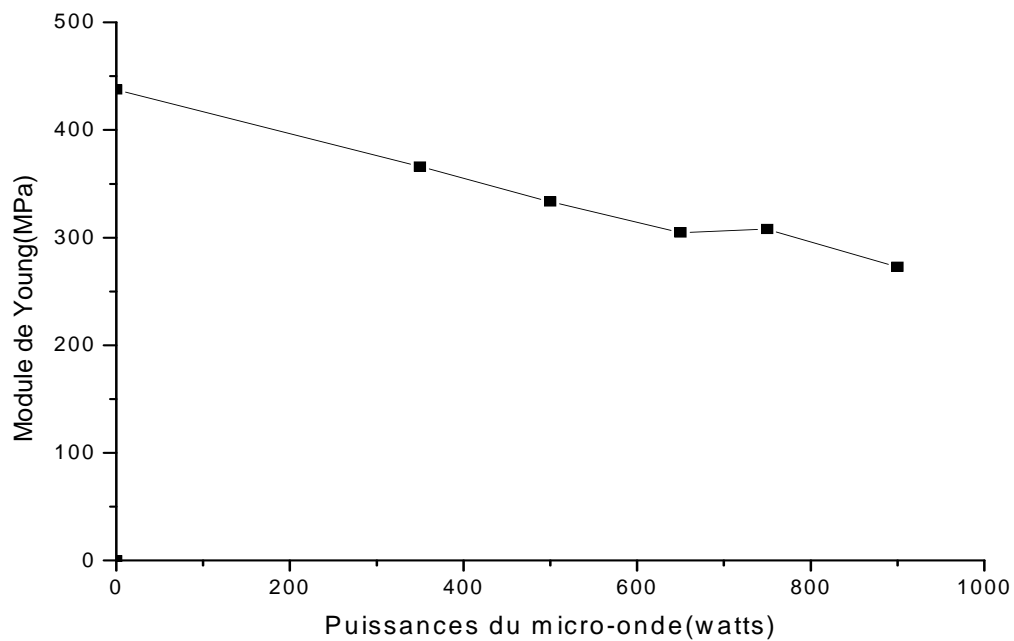


Figure III.28: Variation du module de Young en traction du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.

III.3.1.2 Comportement en flexion trois points

Les essais de flexion trois points sont effectués sur des éprouvettes rectangulaires de dimension 100×10×4 mm, la distance entre appuie est de 64 mm.

Tous les essais sont réalisés à 22°C, la vitesse de la traverse est de 2 mm/min. Les contraintes et déformation dans la fibre extrême ont pour valeur :

$$\sigma_R = \frac{3 \times F_R \times D}{2 \times b \times h^2}$$

Et
$$\varepsilon_R = \frac{6hY_R}{D^2}$$

Avec

F_R : la force maximale de rupture,

Y_R : la flèche correspondante

D : la distance entre appuis

b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

- **Effet du pourcentage de poudrettes**

Les tests de flexion 3 point ont été réalisés sur les matériaux époxy sans poudrettes de pneumatiques recyclées et avec 2%, 5% et 10% en poids de poudrettes pour étudier l'influence du pourcentage des poudrettes sur les propriétés mécaniques du composite. Le tableau III.7 et les figures III.29, III.30, III.31 et III.32, représentent les propriétés mécaniques à rupture en flexion des matériaux époxy étudiés en fonction du pourcentage des poudrettes.

Tableau III.7: Propriétés mécaniques en flexion des matériaux renforcés à de différents taux de poudrettes non traitées

Echantillon		Contrainte à rupture (MPa)	Déformation a rupture	Module de Young (MPa)
Matrice pure		21.35	0.044	723.63
Composite époxy / poudrette	EP2%	21.78	0.076	1008.18
	EP5%	15.32	0.046	614.09
	EP10%	12.67	0.028	740.62

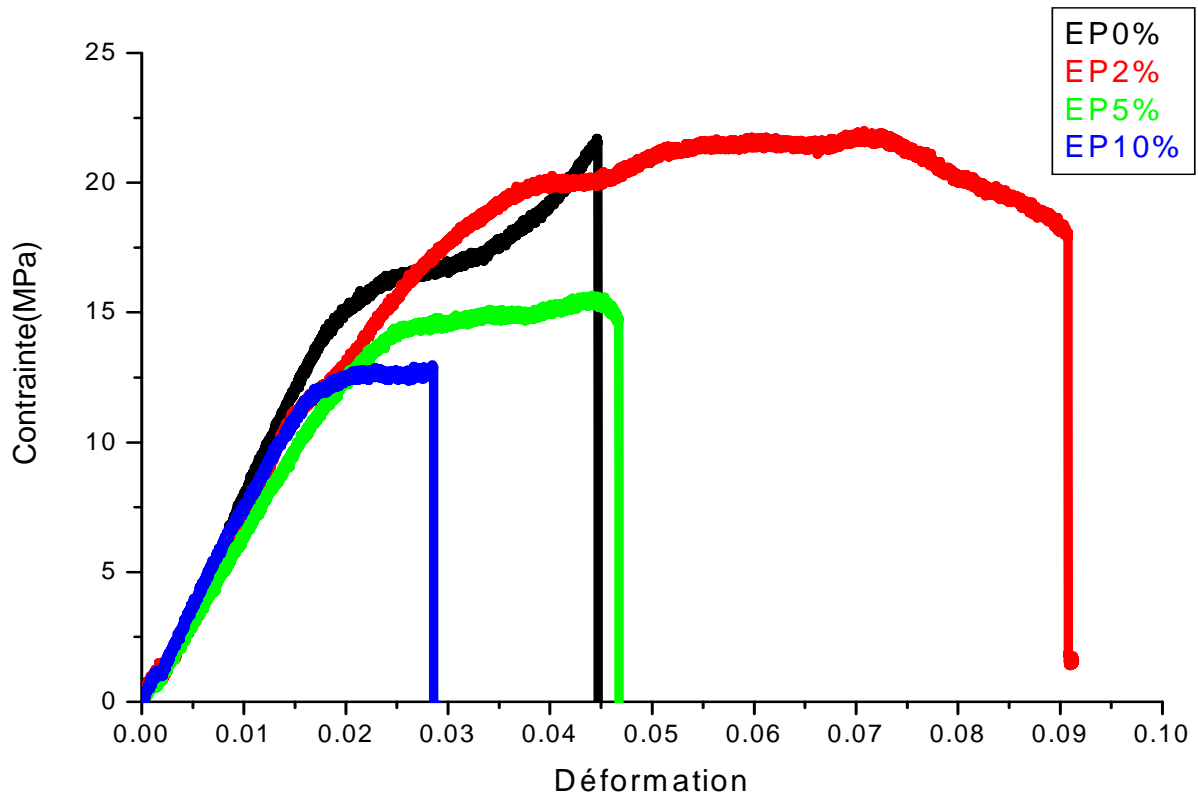


Figure III.29 : Courbes contrainte- déformation en flexion 3 point l'époxy pure et les composites avec 2, 5 et 10% de poudrettes non traitées

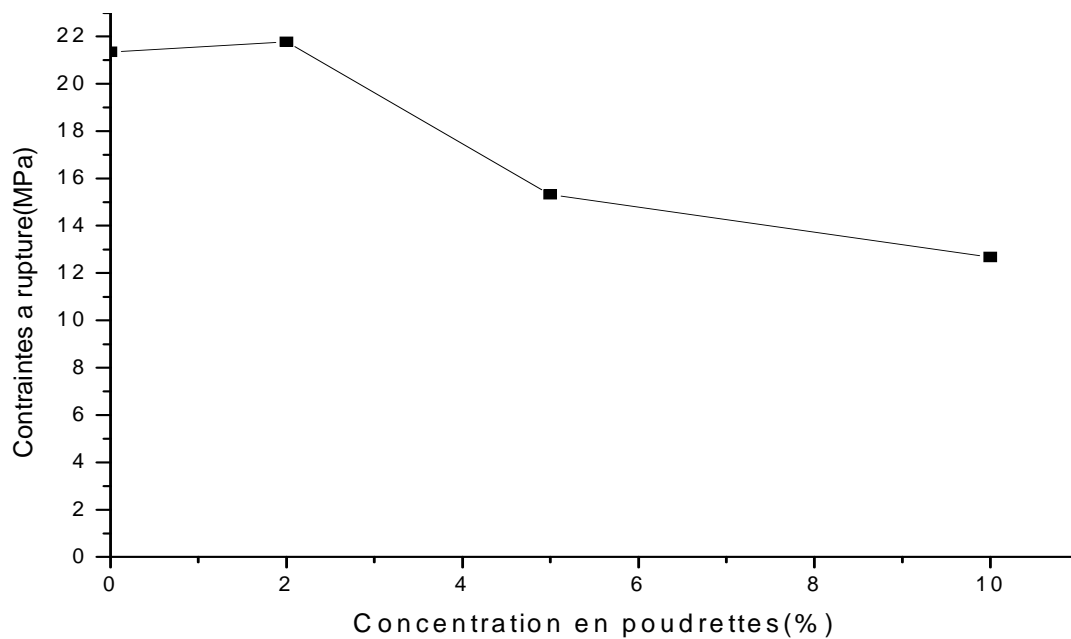


Figure III.30 : Variation de la résistance à la rupture en flexion du mélange époxy-poudre en fonction de la proportion de poudre.

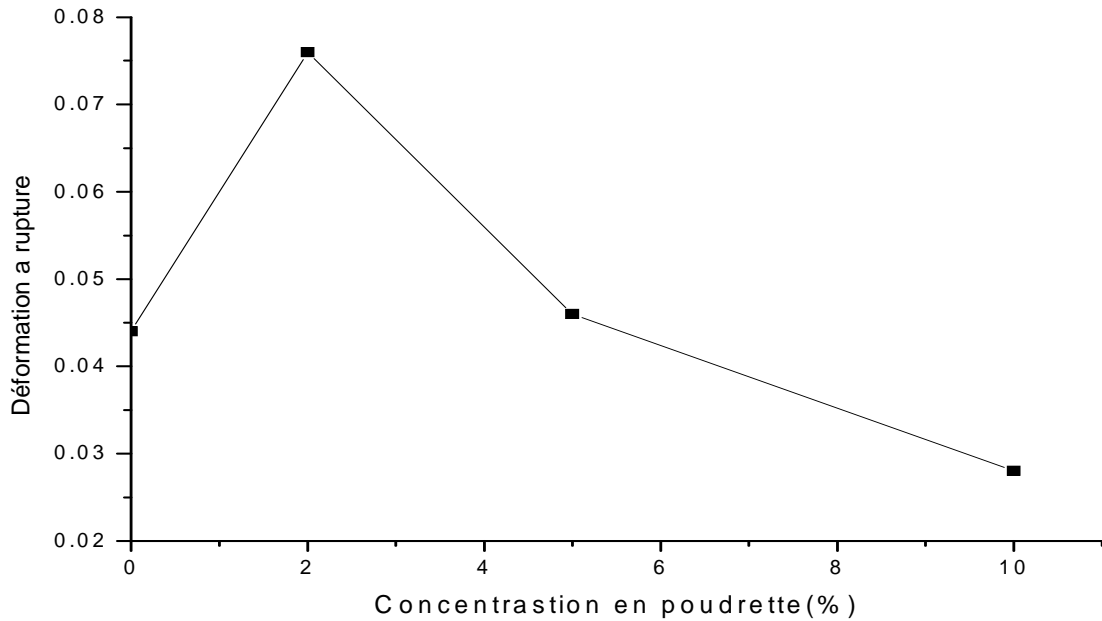


Figure III.31 : Variation de la déformation à la rupture en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.

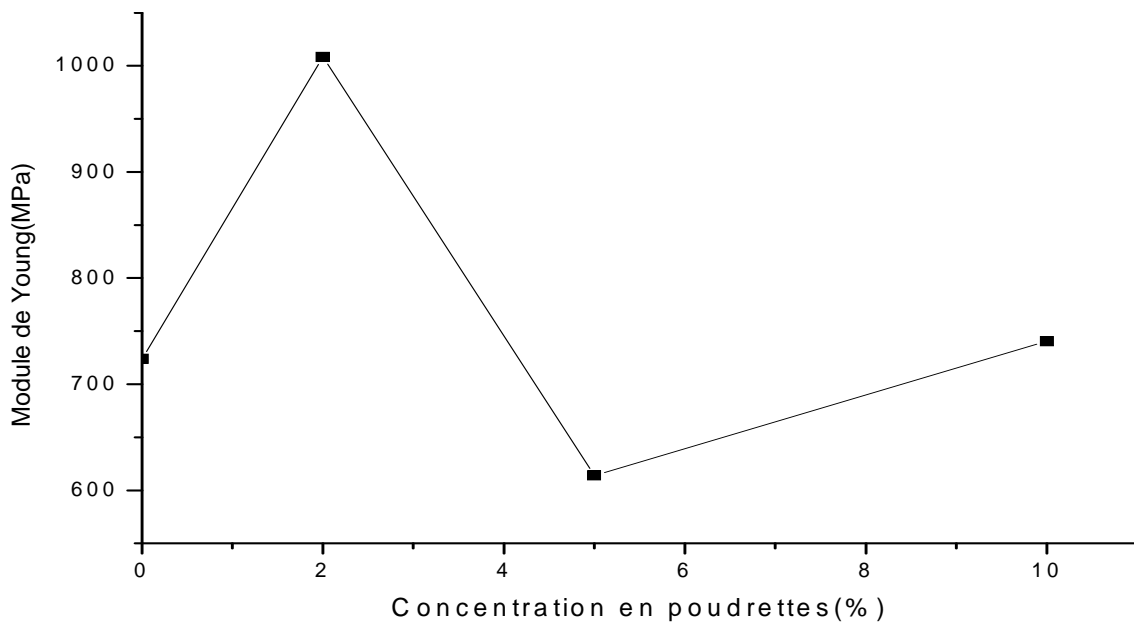


Figure III.32 : Variation du module de Young en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.

Comme le montrent les résultats, les propriétés mécaniques à rupture évoluent rapidement avec le taux de poudrettes. L'ajout de 2% de poudrettes dans la matrice époxy a pu augmenter la déformation à la rupture de 3.7% (de 0.029 à 0.076). La résistance à rupture

augmente légèrement, passant de 21,37MPa pour la matrice à 21,78MPa pour l'échantillon à base de 2% de poudrettes. Dans ce cas on constate la plus grande valeur pour le module de Young. Néanmoins en augmentant le pourcentage de la poudrette dans le composite les propriétés mécaniques du matériau diminuent considérablement. Plus on charge le composite en poudrettes plus l'allongement à rupture diminue, passant de 0.076 pour l'échantillon à base de 2% de fibres à 0.028 pour celui de 10%. Une importante modification de la résistance à la rupture est observée ; elle passe de 21.37MPa pour la matrice à 12MPa pour le composite à 10% de poudrettes. Le module de Young semble moins affecté dans ce cas.

- **Effet de traitement de la poudrette**

Une série d'échantillons de composites époxy/10% poudrettes de pneu recyclé non traitées et traitées par micro-ondes est étudiée pour déterminer l'effet de la dévulcanisation sur les propriétés mécaniques du composite élaboré. Le tableau III.6 résume les résultats trouvés.

Tableau III.8: Propriétés mécaniques à rupture des matériaux renforcés à 10% de poudrettes traitées par micro onde à différentes puissances par le test de flexion 3 points

Composite époxy /10% poudrettes	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture	Module de Young (MPa)
EP210%Poudrettes non traitées	12.67	0.028	419.37
EP10%poudrettes traitées 350W	14.15	0.029	364.66
EP10%poudrettes traitées 500W	13.14	0.031	341.66
EP10%poudrettes traitées 650W	13.68	0.032	317.08
EP10%poudrettes traitées 750W	15.16	0.034	308.88
EP10%poudrettes traitées 900W	13.50	0.031	281.15

Les courbes contrainte-déformation des composites à base de poudrettes (10% en poids) non traitées et ceux à base des poudrettes traitées par micro-onde à différentes puissances sont

données dans le figure III.34. Les propriétés mécaniques des différents mélanges sont représentées sur les figures III.35, III.36, III.37. D'après les résultats, le traitement de la poudrette induit une amélioration de la résistance à rupture et de la déformation à rupture mais une diminution du module de Young.

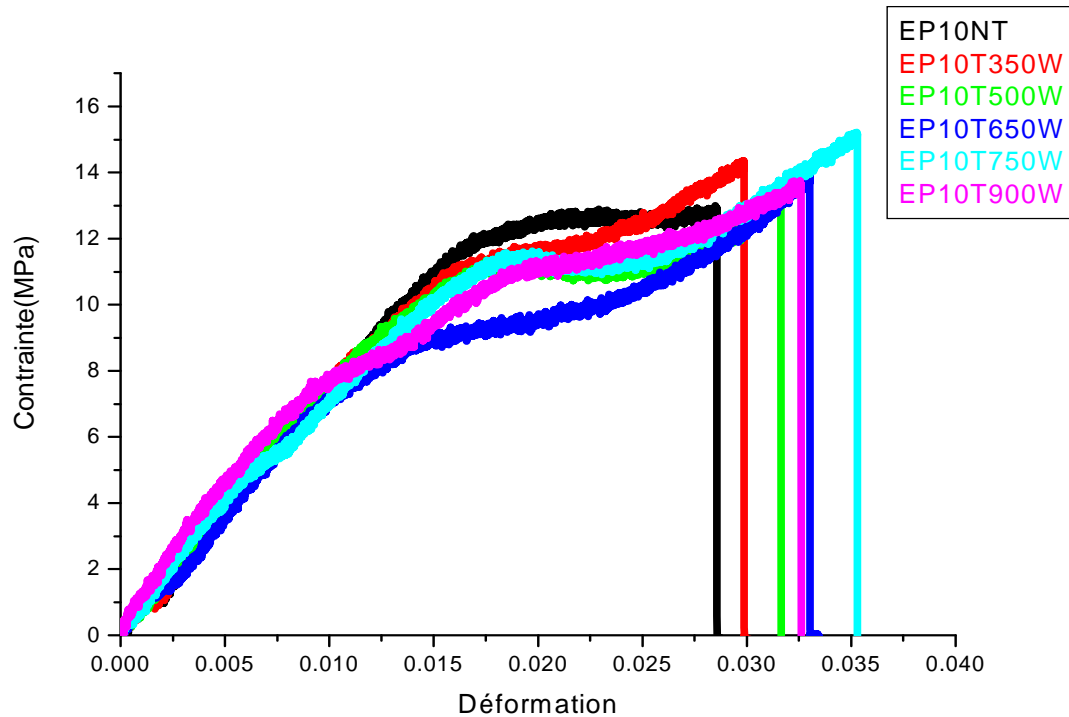


Figure III.33 : Courbes contrainte- déformation en flexion des composites, avec 10% de poudrettes nom traitées et traitées a différentes puissances pendant 15secondes

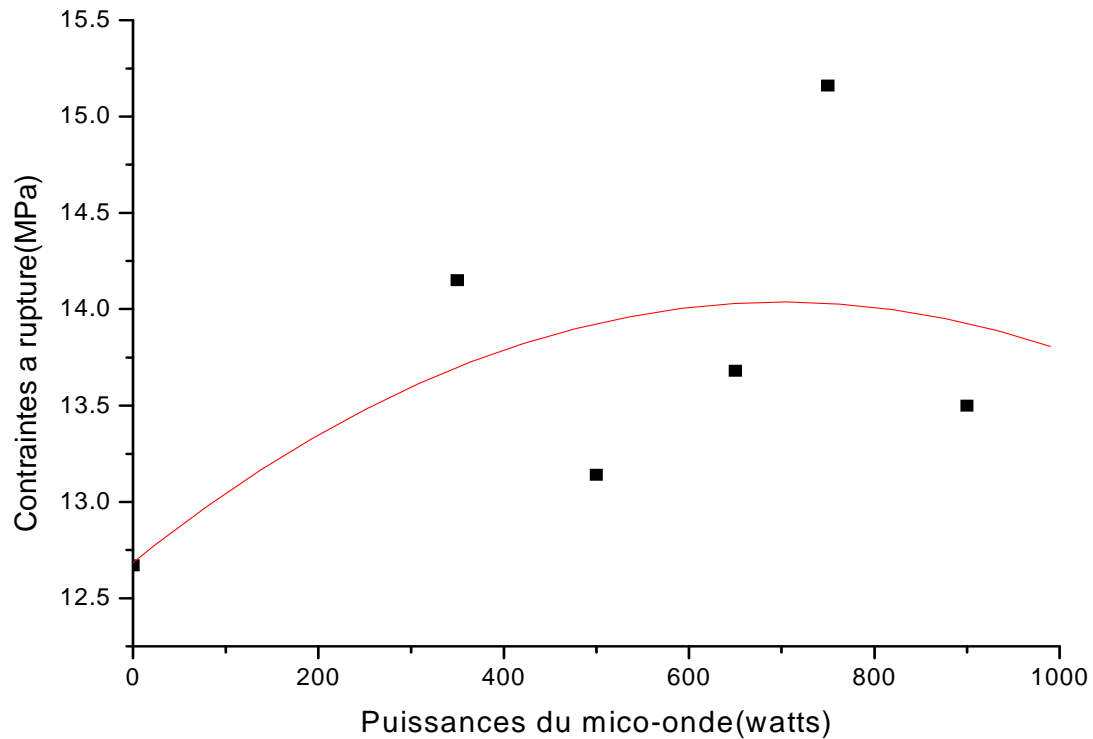


Figure III.34 : Variation de la contrainte à rupture en flexion du mélange époxy-poudre en fonction de la puissance de micro-onde.

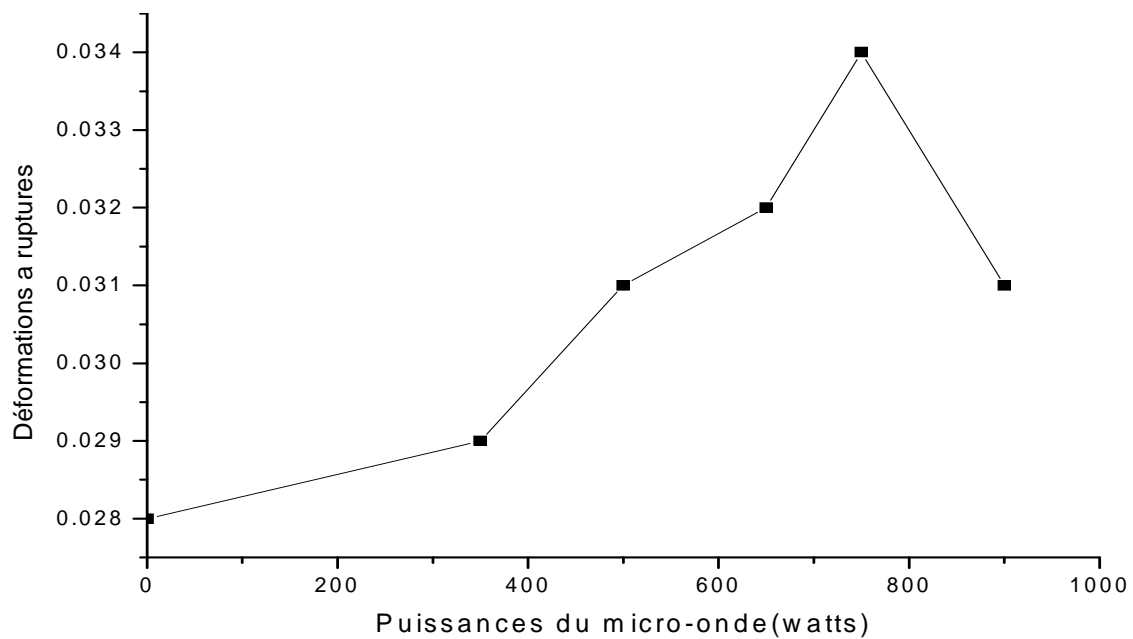


Figure III.35 : Variation de la déformation à rupture en flexion du mélange époxy-poudre en fonction de la puissance de micro-onde.

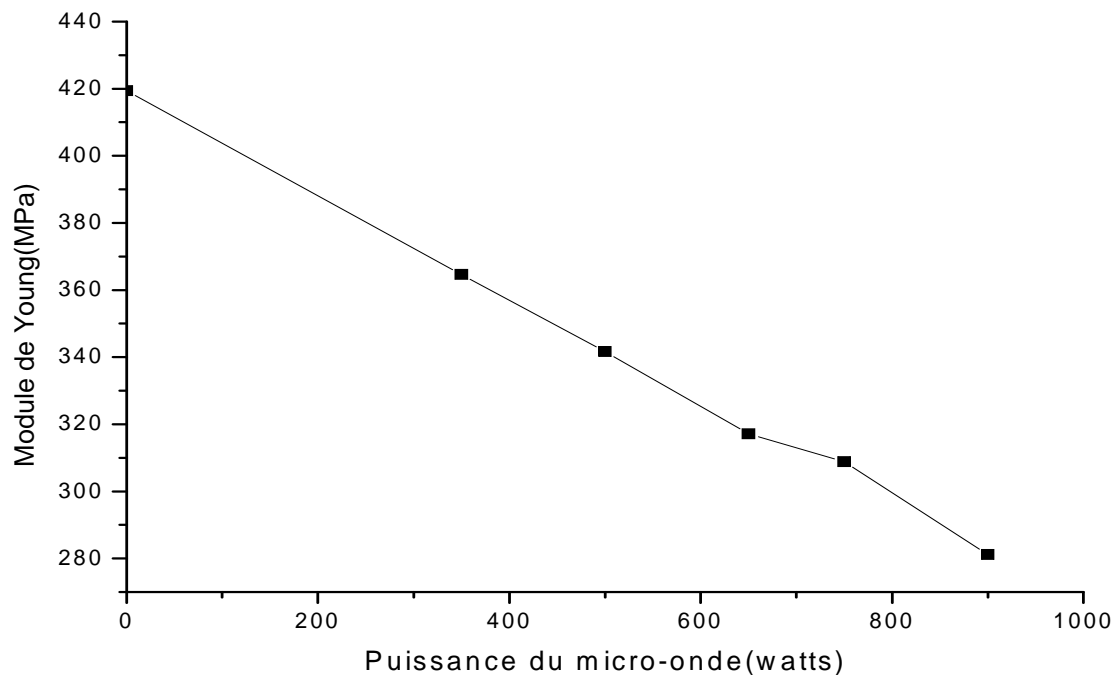


Figure III.36 : Variation du module de Young en flexion du mélange époxy-poudrette en fonction de la puissance de micro-onde.

- **Interprétation des résultats de traction et flexion 3 points**

Comme il a été montré dans le chapitre I l'ajout d'une charge active a comme effet le renforcement des propriétés mécaniques du mélange, grâce aux forces d'adhésion entre les particules et la matrice. Similairement, une bonne adhésion entre la poudrette et l'époxy aurait renforcé les mélanges. Malheureusement, les tests faits sur les mélanges poudrette-époxy montrent une tout autre situation.

La résistance et la déformation à la rupture sont abaissées par l'augmentation de la proportion de la poudrette cela est explicable dans l'hypothèse que l'adhésion entre les deux phases est faible. Dans cette situation, l'énergie transmise à l'éprouvette agit presque exclusivement sur la matrice et très peu sur la poudrette. La présence de la poudrette réduit la section de l'époxy, augmentant ainsi la tension dont il est soumis.

La diminution des propriétés mécaniques observée dans le cas des différents mélanges, ne peut pas être liée uniquement au problème d'interface mais aussi à d'autres facteurs comme la non-uniformité dans la distribution des particules de poudrette dans l'époxy, ce qui génère la variation de la section active. Également, la présence de vides à l'intérieur du matériau,

parfaitement visibles sur les images MEB de certains échantillons explique bien ce comportement.

Les mélanges avec 10% de poudrette SBR montrent une forte influence de la proportion de la poudrette dans le mélange. Le traitement de la poudrette de SBR a pu modifier les propriétés mécaniques des mélanges contenant 10% de poudrette. L'augmentation de la puissance du micro-onde a favorisé les propriétés des mélanges. En effet, quand la puissance du micro-onde passe de 350 watts à 750 watts une amélioration des propriétés mécaniques est observée. La résistance à la rupture passe 12.68MPa pour l'échantillon à base de poudrettes non traitées à 15.16MPa pour l'échantillon à base poudrettes traitées a750 watts dans le cas de flexion et de 13.42MPa à 16.68MPa dans le cas de traction. La déformations à rupture augmente de 0.028 pour l'échantillon a base de poudrettes non traitées a 0.034 pour l'échantillon a base des poudrettes traitées a 750 watts dans le cas de flexion et de 0.032 a 0.055 dans le cas de traction

La dispersion des contraintes maximales et des élongations à rupture des essais sur des éprouvettes arrivent dans les essais de flexion. Cette dispersion est causée par la non-uniformité dans la distribution des particules de poudrette dans le l'époxy, ce qui génère la variation de la section active. Également, la présence de vides à l'intérieur du matériau, parfaitement visibles sur les images SEM de certains échantillons explique bien ce comportement.

III.1.3. Etude de la résilience au choc Charpy

La résilience a été déterminée par le mouton de Charpy. Ce test consiste à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette sollicitée en flexion 3 points rapide. On détermine alors la résistance au choc au moyen de l'énergie consommée pour rompre l'éprouvette. Le tableau III.9 résume les résultats obtenus.

Tableau III.9 : Résultats des tests choc Charpy

Matériau	Energie absorbée(J)	Résilience Charpy (kJ/m ²)
EP0%	0.2	5
EP2%	0.25	6.25
EP5%	0.28	7
EP10%	0.34	8.7

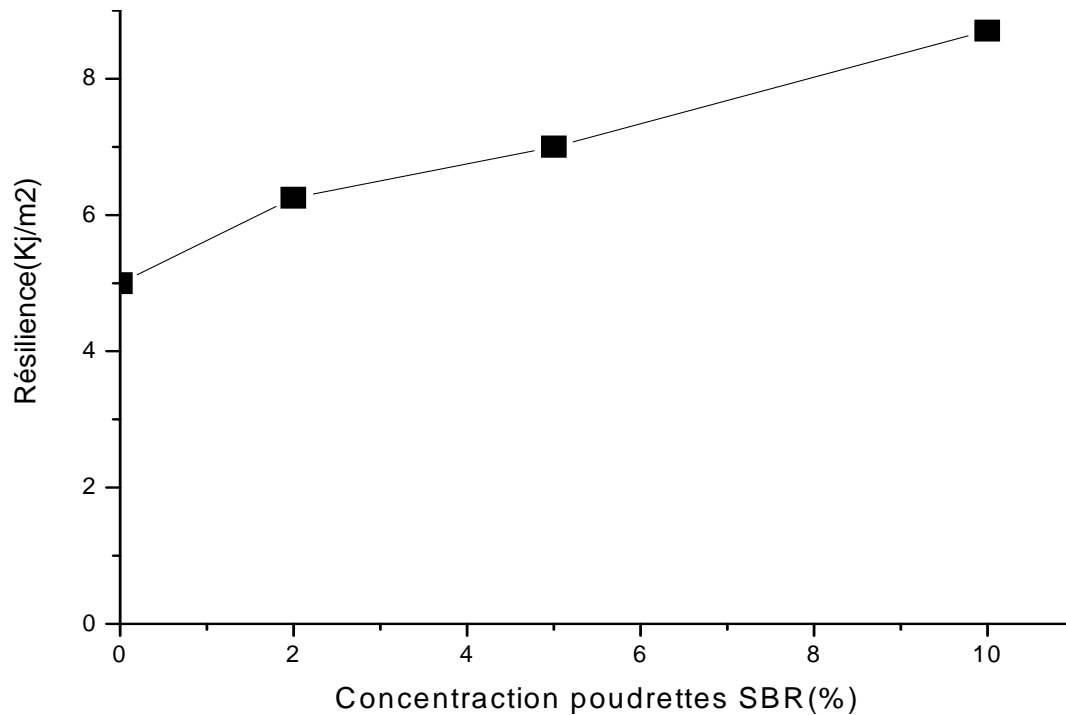


Figure III.37: Variation de La résilience du mélange époxy-poudrette en fonction de la proportion de poudrette.

La résilience augmente suite à l'ajout de la poudrette d'une façon presque linéaire (Figure III.37). Ce comportement est relié à la façon dont l'énergie se distribue dans le matériau lors de l'impact. L'augmentation de la résistance à l'impact avec l'ajout de la poudrette est due au fait que les forces impliquées ont tendance à comprimer le matériau, ce qui permet la transmission efficace de l'énergie vers les particules de caoutchouc. Leur élasticité permet d'absorber une bonne partie de l'énergie appliquée. L'excédant aura tendance à écraser la matrice qui se trouve entre les particules de caoutchouc. La valeur finale de la résistance à l'impact sera donc déterminée par l'équilibre entre ces deux processus.

III.4. Analyse des faciès de rupture

Les faciès de rupture des composites à base d'époxy et de poudrettes de pneu recyclées non traitées et traitées par micro ondes sont étudiés après des tests de flexion 3 points. Les figures III.38 et III.39 présentent les images MEB obtenues respectivement pour les composites à base de poudrettes non traitées et celles traitées par micro ondes à différentes puissances et pourcentage en poudrettes. Plusieurs grossissements ont été réalisés pour mettre en évidence l'effet du traitement micro ondes sur l'adhésion de l'interface poudrettes /époxy.

Pour l'échantillon non chargé la surface de rupture est lisse marquée de fragilité de la matrice (figure III.38). En comparant ces images à celles des matériaux composites les poudrettes sont identifiées facilement. La figure III.39 nous renseigne sur l'interface entre les poudrettes et la matrice polymère. Il s'avère d'après ces images MEB que l'adhésion est médiocre pour les composites à base de poudrettes non traitées. En effet les poudrettes après le test mécanique de flexion, se déchaussent facilement de la matrice et la surface de la poudrette ne présente pas de résidu de matrice. Ceci montre que les interactions entre les poudrettes vierges et la matrice époxy sont très faibles à l'interface

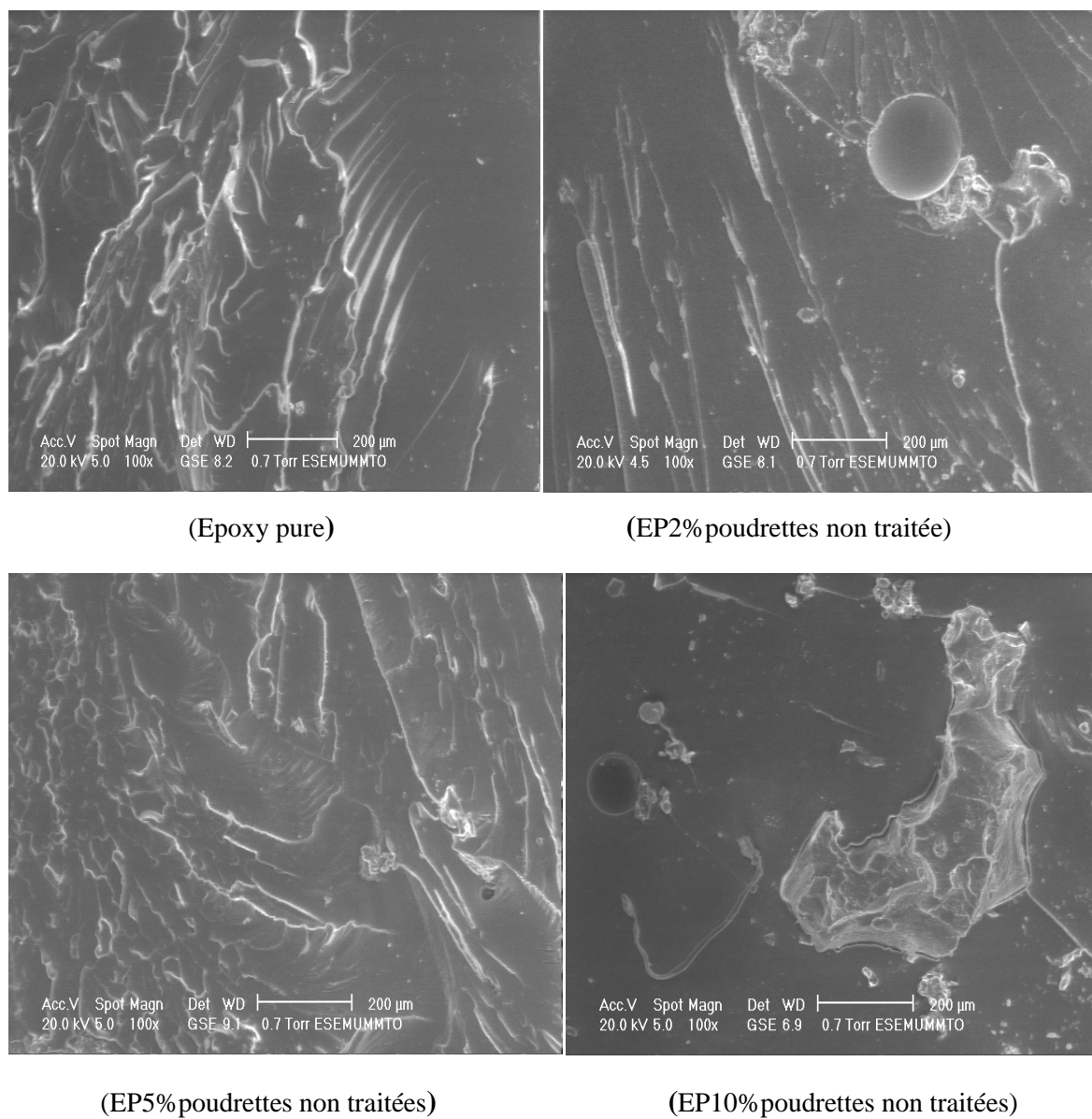


Figure III.38 : Faciès de rupture par flexion des composites Epoxy/2, 5, 10% en poids de poudrettes non traitées

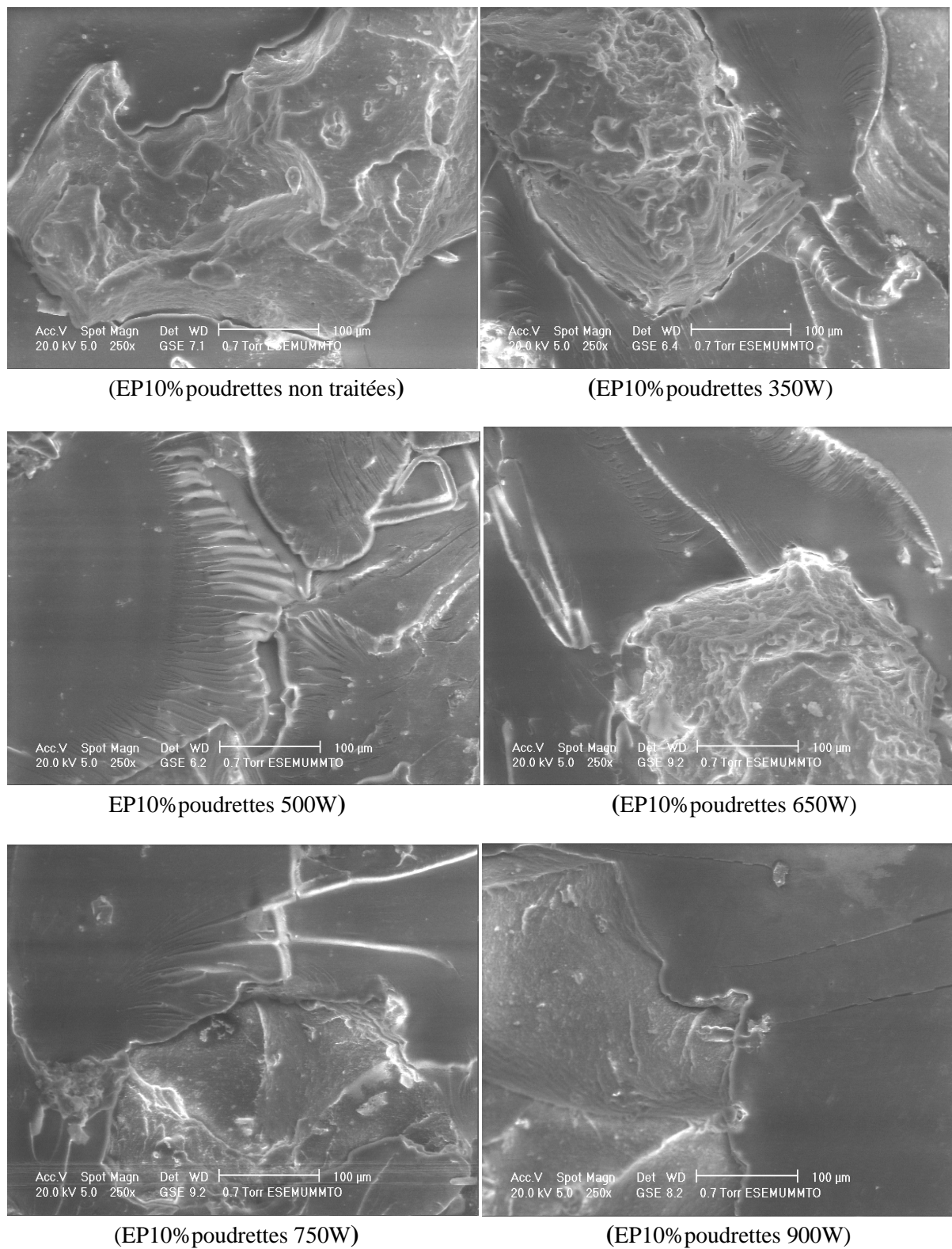


Figure III.39 : Faciès de rupture par flexion des composites à base d'époxy et de 10% en poids de poudrettes non traitées et traitées par micro-ondes à de différentes puissances

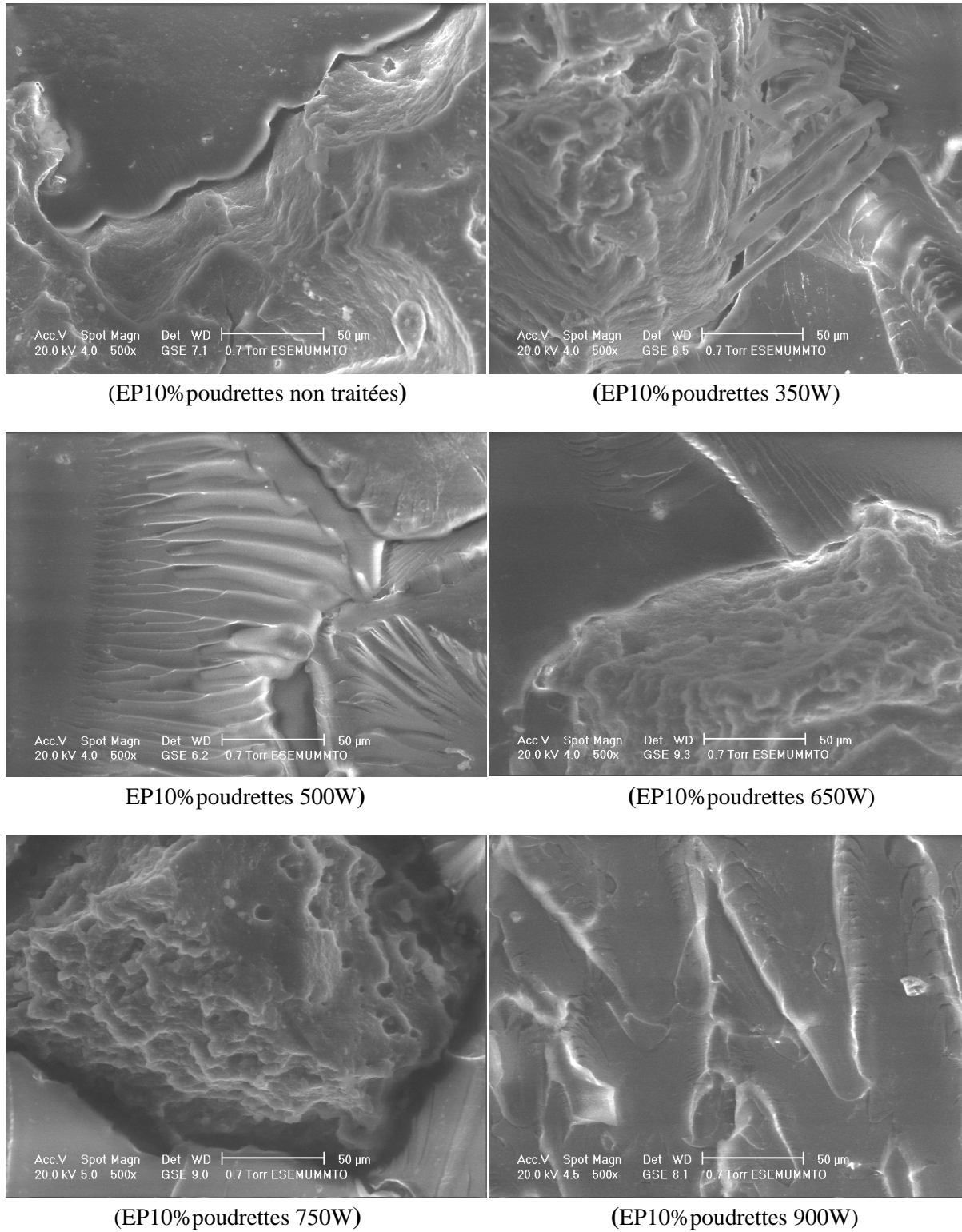


Figure III.40 : Faciès de rupture par flexion des composites à base d'époxy et de 10% en poids de poudrettes non traitées et traitées par micro-ondes à de différentes puissances

Les micrographies obtenues au MEB avec de différents grossissements sur le composite époxy à base des poudrettes traitées par micro-ondes sont représentées sur les figures III.38, III.39 et III.40. Sur ces images, il est évident que l'adhésion poudrettes traitées/matrice est meilleure que celle obtenue avec les poudrettes non traitées. Ces différences d'adhésion sont dues à la différence au niveau des interactions physico-chimiques à l'interface générées par l'existence des groupements fonctionnelles créés lors de la dévulcanisation sur la surface des poudrettes traitées. Par conséquent un bon mouillage de la surface des poudrettes par la matrice a été remarqué pour les poudrettes traitées ce qui est une condition nécessaire pour avoir une bonne adhésion interfaciale.

Conclusion

Cette étude nous a permis de vérifier la possibilité du recyclage et de revalorisation des déchets pneumatiques caoutchoutiques .

Dans un premier temps, la dévulcanisation des poudrettes de déchets pneumatiques a été étudiée. L'énergie électromagnétique des micro-ondes est utilisée pour briser les liaisons S-S et C-S dans les poudrettes de pneumatique recyclé par vibrations des molécules provoquées par les micro-ondes jusqu'au seuil nécessaire à la rupture de ces liaisons.

L'évaluation du degré de dévulcanisation des poudrettes a été effectuée par analyse FTIR et des tests de gonflement dans le toluène. La modification de la surface des poudrettes après traitement a été mise en évidence par observation au microscope électronique à balayage. Ces résultats montrent qu'il y a une influence très considérable des paramètres de traitement (puissance et temps de traitement) sur le degré de dévulcanisation

Cette méthode présente l'avantage d'avoir un temps de mise en œuvre très court (15 secondes), cependant elle présente aussi le problème d'être difficile à contrôler dans la mesure où il faut adapter la puissance et le temps de manière à ne pas dégrader les chaînes de caoutchouc ce qui constitue un inconvénient majeur de cette méthode

La deuxième partie du travail avait pour but l'incorporation des poudrettes dans une matrice époxy à l'effet d'obtenir un matériau composite dont les propriétés mécaniques ont été étudiées par traction, flexion 3 points et choc Charpy. Les résultats montrent que le traitement des poudrettes induit une amélioration des propriétés mécaniques du composite à 10% de poudrettes. En effet, une augmentation du module de Young et de la résilience du matériau a été enregistrée. L'amélioration de la résilience confère au matériau une bonne tenue aux chocs en présence des particules de caoutchouc qui absorbent l'énergie transmise.

L'étude des faciès de rupture par MEB ont montré que l'adhésion poudrettes traitées/matrice est meilleure que celle obtenue avec les poudrettes non traitées. Ces différences d'adhésion sont dues à la différence au niveau des interactions physico-chimiques à l'interface générées par l'existence des groupements fonctionnelles créés lors de la dévulcanisation sur la surface des poudrettes traitées. Par conséquent un bon mouillage de la surface des poudrettes par la matrice a été remarqué pour les poudrettes traitées ce qui engendre une énergie interfaciale relativement meilleure.

- [KOC12] S. Kocevski, S. Yagneswaran, F. Xiao, V.S. Punith, Dennis W. Smith Jr, S. Amirkhanian: Surface modified ground rubber tire by grafting acrylic acid for paving applications. *Construction and Building Materials* 34 (2012) 83–90.
- [MEZ] S. Mezghani : Valorisation des déchets des pneus et influence des granulés ou des poudrettes de caoutchouc sur la résistance des mortiers de ciment.
- [RAD02] C. RadheshKumar, I. Fuhrmann, J. Karger-Kocsis: LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 137–144.
- [MAT01] G. Mathew, R.P. Singh, N.R. Nair, S. Thomas: Recycling of natural rubber latex waste and its interaction in epoxidised natural rubber. *Polymer* 42 (2001) 2137–2165.
- [CHI00] J. V. S. Chiarilli, J. Pabiot: Transition ductile fragile des mélanges incompatibles a faibles concentrations à base de polypropylène recyclé. *European Polymer Journal* 36 (2000) 1387-1399.
- [OLH11] J. Olhagaray, F. Dinzar, V. Bouchart, P. Lipinski: Etude expérimentale de mélanges thermoplastiques/poudrettes de pneumatiques usagés. *Congrès Mécanique, France, 2011.*
- [SUN06] P. Sutanto, F. Picchioni, and L.P.B.M. Janssen: Modelling a continuous devulcanization in an extruder. *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 7077 – 7086.
- [TAO13] G. Tao, Q. He, Y. Xia, G. Jia, H. Yang, W. Ma: The Effect of Devulcanization Level on Mechanical Properties of Reclaimed Rubber by Thermal-Mechanical Shearing Devulcanization. *Appl. Polym. Sci.* 129: 2598–2605, 2013
- [SUT06] P. Sutanto, F.L. Laksana, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen: Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent. *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 6442 – 6453
- [LI04] J. Li, M. Liang, S. Guo, Y. Lin: Studies on chain scission and extension of polyamide 6 melt in the presence of ultrasonic irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 323e329.
- [LI11] Y. Li, S. Zhao, Y. Wang: Microbial desulfurization of ground tire rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 1662e1668
- [BRE02] K. Bredberg, B.E. Andersson, E. Landfors, O. Holst: Microbial detoxification of waste rubber material by wood-rotting fungi. *Bioresource Technology* 83 (2002) 221–2246453.
- [CHI00] V. S. Chiarilli, J. Pabiot, Transition ductile-fragile des mélanges incompatibles a faibles concentrations a base de polypropylène recycle. *Européen Polymère Journal* 36 (2000) 1387-1399

- [MAS02] V. Massardier, Le recyclage des mélanges de polymères thermoplastiques. Aspects thermodynamiques, chimiques et applications industrielles, C. R. Chimie 5 (2002) 507–512
- [PRE12] D. L. Presti, G. Airey, P. Partal, Manufacturing terminal and field bitumen-tyre rubber blends: the importance of processing conditions. Procedia - Social and Behavioral Sciences 53 (2012) 485 – 494
- [TRO11] H. Trouzine, A. Asroun, N. Asroun, F. Belabdelouhab, N. T. Long: Problématique des pneumatiques usagés en Algérie. Nature et Technologie(2011)
- [MAG10] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat , N. Mignard : Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state. Reactive & Functional Polymers 70 (2010) 442–448
- [YAG] S. Yagneswaran, N. Tomar, D. W. Smith: Thermal and morphological behavior micanochemical devulcanized ground tire rubber (GTR) filled epoxy composites. Lehigh Technologies, Inc. 801 Laurel Oak Drive, 708 Naples, Florida
- [CHA00] G.CHANCLOU, Rupture de chaînes polymères par oxydation contrôlée : Application au recyclage de déchets élastomères, Thèse de l'Université du Maine, 2000.
- [TRA07] Q.N.TRAN, Synthèse et caractérisation de 1,4-polyisoprènes greffes thermoplastiques, Thèse de l'Université du Maine, 1997.
- [DUS09] A. DUSOTOIT-COUCAUD, Caractérisations physiologique et moléculaire des transporteurs de sucres et de polyols des cellules laticifères chez *Hevea brasiliensis*, en relation avec la production de latex, Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2009.
- [SAD10] F. SADAKA, Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : Application au recyclage des déchets pneumatiques, Thèse de l'Université du Maine, 2010.
- [BOU07] Vanessa BOUCHART, Etude expérimentale et modélisation micromécanique de comportement et de l'endommagement des élastomères renforcés, Thèse de l'Université du Lile1, 2007.
- [GRA] J.GRANCOIN, Contribution à la modélisation du comportement dissipatif des elastomeres chargés : D'une modélisation microphysiquement motivée vers la caractérisation de la fatigue, Thèse de l'Université Aix-Marseille II.
- [MAR04] G. MARCKMANN, Contribution a l'étude des élastomères et des membranes soufflées, Thèse de l'Ecole Centrale de Nantes et l'Université de Nantes, 2004.
- [CHE08] A. CHETTAH, Comportement vibroacoustique des structures élaborées à partir de poudrettes de pneus recyclés, Thèse de l'École Centrale de Lyon et l'Université de Reims, 2008.

- [MER11] G. MERTZ, Évolution des propriétés physico chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillessement, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy, 2011
- [BOU06] A. BOUKAMEL, Modélisation mécanique et numérique des matériaux et structures en élastomères, Thèse de l'Université Aix-Marseille II.
- [RAO05] I. RAOULT, Structures élastomères sous chargement cyclique : Comportement – Fatigue-Durée de vie, Thèse de École Polytechnique, l' École Nationale Supérieure des Mines de Paris et l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [PIR11] M. PIRE, Caoutchouc Naturel Époxydé et Réticulation par les Acides Dicarboxyliques : Chimie, Cinétique et Propriétés Mécaniques, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [NOH10] C. NOHILÉ, Etude de l'effet du gonflement dans les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle, Thèse de l'Ecole Technologie Supérieur, Université de Québec, 2010.
- [COU07] M. COULAUD, Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés, These de l'Institut Nationale Des Sciences Appliquées de Lyon.2007.
- [MAR05] J.M. MARTINEZ, Modélisation et caractérisation hyper-visco-Plastique d'un élastomère sous sollicitations multi harmoniques a différentes températures, Thèse de l'Université Aix-Marseille II.
- [COS03] M. KOSCHER, Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères : approche expérimentale et simulation numérique These de l'Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Pris, 2003.
- [PAR09] T. PARENTEAU, Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène, Thèse de l'Université de Bretagne Sud, 2009.
- [RAJ05] V. RAJAN, Devulcanisation of NR based latex products for tyre applications, Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2005.
- [MAC09] A. MACSINIUC, Etude sur la dévulcanisation de l'EPDM pour la fabrication d'un élastomère EPDM-TPO, Université Laval, 2009.
- [MOR00] C. MOREAU, Etude expérimentale et numérique de l'hyperélasticité avec prise en compte de la compressibilité, Thèse de l'Université de Bretagne Sud, 2000.
- [HUM08] J. HUMBERT, Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage, Thèse de l'Université de Toulouse, 2008.

- [VIN11] F. VINCENT, Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion, These de L'Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2011.
- [VAN10] A. VANDERBROUCKE, Etude du comportement mécanique pour différentes températures d'un élastomère : caractérisations expérimentale et numérique, Thèse de l'Université de Bretagne Sud, 2010.
- [SEY08] A. SEYNI, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage, Thèse de l'Université de Toulouse, 2008.
- [ILL08] A. ILLAIK, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères /hydroxyde doubles lamellaires(HDL), These de l'Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales, 2008.
- [LES12] D. LESTRAT, Synthèse de nanocomposites modèles : contribution à l'étude des relations structures-propriétés mécaniques dans les élastomères renforcés, Thèse de l'Université Paris--Est, 2012.
- [GAC11] H. GACEM, Comportement visco-hyperélastique des élastomères, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Pris VI, 2011.
- [SWO07] B. SWOBODA, Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliage PET/PC recyclés, Thèse de l'Université Montpellier II, 2007.
- [MNI08] N. MNIF, Elaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage, These de l'Institut Nationale Des Sciences Appliquées, 2008.
- [OUL05] M. OULD HENIA, Modélisation et prédiction du comportement rhéologique des mélanges bitumes-caoutchouc, These l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [CHA02] V. CHAFFRAIX, Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ces mélanges non compatibles avec le polyéthylène haute densité application au recyclage, These Ecole des Mines de Paris, 2002.
- [NAI08] K. L. NAÏT-ALI, Le PET recyclé en emballage alimentaire : approche expérimentale et modélisation, Université Montpellier II, 2008.
- [MAC13] A. MACSINIUC, Effet de la taille des particules sur la régénération des poudrettes de caoutchouc vulcanisé, These Université Laval, 2013.
- [ROC10] N. ROCHE, Comportement vibroacoustique de matériaux et structures a base de poudrettes de pneumatiques recyclés, These l'Ecole Doctorale Méga de Lyon, 2010.
- [SBI11] A. SBIAI, Matériaux composites a matrice époxyde chargées par des fibres de palmier dattier : Effet de l'oxydation aux tempo sur les fibres, These l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.